PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 61/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/23829**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1996 (08.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00195

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Januar 1996 (18.01.96)

(30) Prioritätsdaten:
261/95 31. Januar 1995 (31.01.95) CH

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: CIBA-GEIGY AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MÜHLEBACH, Andreas [CH/CH]; Les Grands Esserts 7, CH-1782 Belfaux (CH). HAFNER, Andreas [CH/CH]; Bendenweg 3, CH-3177 Laupen (CH). VAN DER SCHAAF, Paul, Adriaan [NL/CH]; Impasse du Castel 9, CH-1700 Fribourg (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA-GEIGY AG; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: POLYMERISABLE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING CROSS-LINKED POLYMERS, AND CROSS-LINKABLE POLYMERS

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERNETZTER POLYMERE UND VERNETZBARE POLYMERE

(57) Abstract

A composition containing (a) catalytic quantities of a single-component metathesis polymerisation catalyst and (b) at least one polymer with tensioned cycloalkenylene radicals bonded in the polymer skeleton alone or mixed with tensioned cyclo-olefines. The composition can be polymerised thermally or photochemically be metathesis polymerisation and is suitable for the production of castings, coatings and relief images.

(57) Zusammenfassung

Zusammensetzung, enthaltend (a) katalytische Mengen eines Einkomponenten-Katalysators für die Metathesepolymerisation und (b) mindestens ein Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen. Die Zusammensetzung kann thermisch oder photochemisch durch Metathesepolymerisation polymerisiert werden und eignet sich zur Herstellung von Formkörpern, Beschichtungen und Reliefabbildungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

Polymerisierbare Zusammensetzung, Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymere und vernetzbare Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus ungesättigten Polymeren, in deren Polymerrückgrat ein gespanntes Cycloalkenylen gebunden ist, mit einem Einkomponenten-Katalysator für die thermisch oder durch aktinische Strahlung induzierte Metathesepolymerisation; ein Verfahren zur Polymerisation der Zusammensetzung; mit der Zusammensetzung oder der polymerisierten Zusammensetzung beschichtete Materialien und Formkörper aus den vernetzten Polymeren; und vernetzbare Polymere.

Die thermisch induzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation unter Verwendung katalytischer Mengen von Metallkatalysatoren ist schon seit längerem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben [siehe zum Beispiel Ivin, K.J., Olefin Metathesis 1-12, Academic Press, London (1983)]. So erhältliche Polymere werden industriell hergestellt und sind kommerziell erhältlich, zum Beispiel unter dem Handelsnamen Vestenamer®. Die industrielle Herstellung erfolgt unter Verwendung von hochreaktiven Zweikomponenten-Katalysatoren, in der Regel Übergangsmetallhalogeniden wie zum Beispiel WCl_6 und Metallalkylenen wie zum Beispiel Zink-, Aluminium- oder Zinnalkylen. Die Polymerisation beziehungsweise Gelierung setzt unmittelbar nach der Vereinigung eines Cycloolefins mit beiden Katalysatorkomponenten ein. Die Mischungen aus Cycloolefin und Katalysator weisen daher ausserordentlich kurze Topfzeiten auf, und sie eignen sich praktisch nur in Reaktionsinjektions-Formgebungsverfahren (RIM-Prozess). Nachteilig ist auch die starke Erhitzung des Reaktionsgemisches durch die Reaktionswärme, die sehr hohe technische Anforderungen an eine kontrollierte Reaktionstemperatur stellt. Die Einhaltung einer Polymerspezifikation ist daher schwierig.

In der WO 93/13171 werden luft- und wasserstabile Einkomponenten- und Zweikomponenten-Katalysatoren auf der Basis von Carbonylgruppen enthaltenden Molybdän- und Wolframverbindungen sowie Ruthenium- und Osmiumverbindungen mit mindestens einem Polyenliganden für die thermische Metathesepolymerisation und eine photoaktivierte Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen, besonders Norbornen beschrieben. Andere polycyclische - vor allen Dingen nicht-kondensierte polycyclische Cycloolefine werden nicht erwähnt. Die verwendeten Einkomponenten-Katalysatoren der Rutheniumverbindungen, nämlich $[Ru(Cumen)Cl_2]_2$ und $[(C_6H_6)Ru(CH_3CN)_2Cl]^+PF_6^-$ können zwar durch UV-Bestrahlung aktiviert werden; die Lagerstabilität der Zusammensetzungen mit Norbornen sind jedoch völlig unzureichend. Diese Katalysatoren vermögen die be-

kannten Zweikomponenten-Katalysatoren nur unzureichend zu ersetzen.

Demonceau et al. [Demonceau, A., Noels, A.F., Saive, E., Hubert, A.J., J. Mol. Catal. 76:123-132 (1992)] beschreiben (p-Cumen)$RuCl_2P(C_6H_{11})_3$, $(C_6H_5)_3]_3PRuCl_2$ und $(C_6H_5)_3]_3PRuHCl$ als thermische Katalysatoren für die ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen, einem kondensierten Polycycloolefin. Diese Katalysatoren haben sich auf Grund der zu geringen Aktivität bei der industriellen Herstellung nicht durchsetzen können. Es wird daher vorgeschlagen, die Aktivität durch den Zusatz von Diazoestern zu steigern. Es wird auch erwähnt, dass lediglich (p-Cumen)$RuCl_2P(C_6H_{11})_3$ Norbornen in relativ kurzer Zeit bei 60°C zu polymerisieren vermag. Als weiteres Monomer wird noch Cycloocten erwähnt. Andere Cycloolefine für die Metathesepolymerisation werden nicht erwähnt.

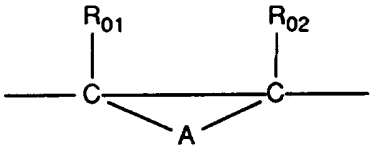
Petasis und Fu [Petasis, N. A., Fu, D., J. Am. Chem. Soc. 115:7208-7214 (1993)] beschreiben die thermische ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen unter Verwendung von Biscyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)methyl-titan(IV) als thermisch aktiven Katalysator. Andere Cycloolefine für die Metathesepolymerisation werden nicht erwähnt.

Andere reaktivere Einkomponenten-Katalysatoren sind noch nicht bekannt geworden. Es ist ferner auch nicht bekannt, Polymere mit einem gespannten Cycloalkenylen im Polymerrückgrat zur Herstellung vernetzter Polymere zu verwenden.

Es wurde nun gefunden, dass sich Polymere mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten unter Einwirkung von besonders Einkomponenten-Katalysatoren hervorragend zur Herstellung vernetzter Polymere eignen. Die Zusammensetzungen sind lagerstabil und je nach verwendeten Katalysatoren sogar luft- und sauerstoffunempfindlich, was eine Verarbeitung ohne besondere Schutzmassnahmen erlaubt. Die Verarbeitung ist einfach und die Verarbeitungsmöglichkeiten sind vielfältig, weil keine besonderen Vorkehrungen wegen einer zu hohen Reaktivität getroffen werden müssen. Die Polymere eignen sich sowohl zur Herstellung von massiven Formkörpern als auch Beschichtungen mit besonders hohen Haftfestigkeiten. Ferner können die Polymere zur Herstellung von Abbildungen mittels Bestrahlung unter einer Photomaske und anschliessende Entwicklung der unbelichteten Anteile mit einem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend (a) katalytische Mengen eines Einkomponenten-Katalysators für die Metathesepolymerisation und (b) mindestens ein Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Polymeren um solche mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (a) im Polymerrückgrat,



(a),

worin R_{01} und R_{02} unabhängig voneinander H oder C_1-C_6-Alkyl darstellen, oder R_{01} und R_{02} zusammen eine Bindung bedeuten, und A zusammen mit der C-C-Gruppe einen unsubstituierten oder substituierten gespannten Cycloolefinring bildet. Die Struktureinheiten der Formel (a) können direkt oder über Brückengruppen, bevorzugt gleiche Brückengruppen verbunden sein.

R_{01} und R_{02} enthalten als Alkyl bevorzugt 1 bis 4 C-Atome; bei dem Alkyl handelt es sich bevorzugt um Methyl oder Ethyl. Besonders bevorzugt stellen R_{01} und R_{02} H dar.

Bei den Substituenten für den Cycloolefinring kann es sich zum Beispiel um C_1-C_8- und bevorzugt C_1-C_4-Alkyl oder -Alkoxy wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy oder Propyloxy; C_1-C_4-Halogenalkyl oder -alkoxy wie zum Beispiel Trifluormethyl, Trichlormethyl, Perfluorethyl, Bis(trifluormethyl)methyl, Trifluormethoxy oder Bis(trifluormethyl)methoxy; Halogen wie zum Beispiel F, Cl oder Br; -CN; $-NH_2$; Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen; Tertiäramino mit 3 bis 18 C-Atomen; $-C(O)-OR_{03}$ oder $-C(O)-NR_{03}R_{04}$, worin R_{03} H, C_1-C_{18}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, und R_{04} unabhängig die Bedeutung von R_{03} hat, handeln.

Bei dem gespannten Cycloolefinring kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit 2bis 6, bevorzugt 2 bis 4, und besonders bevorzugt 2 oder 3 Ringen handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel

o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 4 bis 12 und besonders bevorzugt 5 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen.

Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7 und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome. Bei ankondensierten Aromaten handelt es sich bevorzugt um Naphthylen und besonders um Phenylen.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Formel (a)
R_{01} und R_{02} zusammen eine Bindung und A unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_{12}-Alkylen, bevorzugt C_2-C_6-Alkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_{12}-Heteroalkylen, bevorzugt C_3-C_6-Heteroalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkylen, bevorzugt C_4-C_7-Heterocycloalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_{12}-Alkenylen, bevorzugt C_2-C_6-Alkenylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkenylen, bevorzugt C_3-C_6-Heteroalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkenylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkenylen, bevorzugt C_4-C_7-Heterocycloalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; oder
R_{01} und R_{02} unabhängig voneinander H oder C_1-C_6-Alkyl und A unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkenylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkenylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkenylen, bevorzugt C_4-C_7-Heterocycloalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkdienylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkdienylen; oder
R_{01} zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A eine Doppelbindung; R_{02} H oder C_1-C_6-Alkyl; und A unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_{12}-Alkylen, bevorzugt C_2-C_6-Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkylen, bevorzugt C_3-C_6-Heteroalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkylen, bevorzugt C_4-C_7-Heterocycloalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituier-

tes oder substituiertes C_2-C_{12}-Alkenylen, bevorzugt C_2-C_6-Alkenylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkenylen, bevorzugt C_3-C_6-Heteroalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkenylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkenylen, bevorzugt C_4-C_7-Heterocycloalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; oder
R_{01} und R_{02} je zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A je eine Doppelbindung, und A unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Alkylen, bevorzugt C_3-C_6-Alkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkylen, bevorzugt C_3-C_6-Heteroalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkylen, bevorzugt C_5-C_7-Cycloalkylen; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkylen, bevorzugt C_4-C_7-Heterocycloalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; wobei an das Alkylen, Heteroalkylen, Cycloalkylen, Heterocycloalkylen, Alkenylen, Heteroalkenylen, Cycloalkenylen, Heterocycloalkenylen, Alkdienylen, Heteroalkdienylen, Cycloalkdienylen und Heterocycloalkdienylen gegebenenfalls Phenylen, C_4-C_8-Cycloalkylen oder C_4-C_8-Heterocycloalkylen ankondensiert ist.

Es ist dem Fachmann bekannt, dass Cyclohexen nur schwer oder gar nicht durch Metathese polymerisiert werden kann. Cyclohexenreste der Formel (a) sind daher nicht bevorzugt. Bevorzugt sind Struktureinheiten der Formel (a), in der R_{01} und R_{02} zusammen keine Doppelbindung bilden.

Besonders bevorzugt bedeuten in Formel (a) R_{01} und R_{02} zusammen eine Bindung und A unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_7-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkenylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder
R_{01} und R_{02} unabhängig voneinander H oder C_1-C_4-Alkyl und A unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder
R_{01} zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A eine Doppelbindung; R_{02} H oder C_1-C_4-Alkyl; und A unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkenylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkenylen oder unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder
R_{01} und R_{02} je zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A eine Doppelbindung und A unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_6-Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkylen.

Das Polymerrückgrat der erfindungsgemäss zu verwendenden Polymere kann unterschiedlich aufgebaut sein. Es kann sich um Homo- oder Copolymere handeln, wobei Strukturelemente der Formel (a) mindestens zu 5 Mol-%, bevorzugt 5 bis 100 Mol-%, bevorzugter 5 bis 80 Mol-%, noch bevorzugter 10 bis 70 Mol-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Mol-%, und insbesondere bevorzugt 20 bis 50 Mol-% enthalten sind, bezogen auf das Polymer. Bei den Polymeren kann es sich um statistische Copolymere oder Blockcopolymere handeln.

Die in der erfindungsgemässen Zusammensetzung verwendeten Polymere umfassen Oligomere und Polymere. Die Anzahl sich wiederholender Struktureinheiten kann demgemäss 2 bis 10000, bevorzugt 5 bis 5000, besonders bevorzugt 10 bis 1000 und insbesondere bevorzugt 20 bis 500 betragen.

Eine Gruppe von Polymeren, die für die erfindungsgemässen Zusammensetzungen in Frage kommen, besteht zum Beispiel aus den Homo- und Copolymeren der linearen Polyepoxide, Polyester, Polyamide, Polyesteramide, Polyurethane und Polyharnstoffe, in denen die bivalenten Diepoxid-, Dicarbonsäure- oder Diisocyanatreste, oder in denen die bivalenten Diol- oder Diaminreste oder beide dieser Reste gespannte Cycloolefinreste enthalten, und die im Falle der Copolymeren von diesen bivalenten Resten verschiedene Diepoxid-, Dicarbonsäure- oder Diisocyanat-, Diol- oder Diaminreste enthalten. Der gespannte Cycloolefinring entspricht bevorzugt der Formel (a), einschliesslich der Bevorzugungen.

Die Polyepoxide können aus Diepoxiden als Comonomeren (α) mit bevorzugt 6 bis 40 und besonders bevorzugt 8 bis 30 C-Atomen und Diolen als Comonomeren (β) mit bevorzugt 2 bis 200, bevorzugter 2 bis 100 und besonders bevorzugt 2 bis 50 C-Atomen aufgebaut sein. Diepoxide mit einem gespannten Cycloolefinring enthalten bevorzugt 6 bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 30 C-Atome. Bei den Diepoxiden handelt es sich bevorzugt um die einfach herstellbaren Diglycidylether. Bei den monomeren Diepoxiden kann es sich zum Beispiel um die Diglycidylether von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diolen handeln. Diole mit einem gespannten Cycloolefinring enthalten bevorzugt 5 bis 40 und besonders bevorzugt 7 bis 30 C-Atome. Bei den Diolen kann es sich zum Beispiel um aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diole handeln. Diole und Diepoxide sind dem Fachmann geläufig und werden hier nicht aufgezählt. Unter den Diepoxiden sind die Diglycidylether und Diglyci-

dylester bevorzugt. Diepoxide und Diole mit einem gespannten Cycloolefinring enthalten bevorzugt ein Strukturelement der Formel (a), einschliesslich der Bevorzugungen.

Die Polyepoxide können zum Beispiel wiederkehrende Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (b), (c), (d) und (e)

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

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

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

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

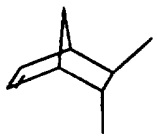
enthalten, mit der Massgabe, dass mindestens Strukturelemente der Formeln (b) oder (c) oder beide enthalten sind, worin R_{05} und R_{06} unabhängig voneinander ein bivalenter Rest eines gespannten Cycloolefins oder ein bivalenter Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{07} ein um die Glycidyloxygruppen verminderter bivalenter Rest eines Diglycidylethers und R_{08} ein um die Hydroxylgruppe verminderter bivalenter Rest eines Diols sind.

Bezogen auf 1 Mol des Polymers können je bis zu 100 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (b) und (c) im Polymer enthalten sein. Sind Strukturelemente der Formeln (b) und (d) beziehungsweise (c) und (e) zugegen, so sind vorteilhafte Mischverhältnisse 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 80 Mol-% Strukturelemente der Formeln (b) beziehungsweise (c) und 95 bis 5, bevorzugt 90 bis 20 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (c) beziehungsweise (e), bezogen auf 1 Mol des Polymers.

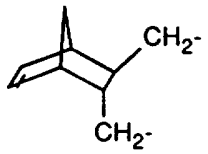
Die Polyepoxide stellen lineare Polyether dar und sind auf verschiedene Weise zugänglich, zum Beispiel entweder durch die Umsetzung der Diepoxide mit den Diolen oder durch Diels-Alder Reaktion von Polyepoxiden mit olefinisch ungesättigten Diepoxid- und/oder Diolstruktureinheiten mit offenkettigen oder bevorzugt cyclischen 1,3-Dienen unter Bildung gespannter Cycloolefinringe.

Bei R_{05} und R_{06} kann es sich zum Beispiel um ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches, bevorzugt bi- oder tricyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen handeln. Beispiele sind Cyclopentenylen, Cycloheptenylen und

Cyclooctenylen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellen R_{05} und R_{06} unabhängig voneinander einen Norbornenrest der Formel (nr_1) oder (nr_2) dar



(nr_1)



(nr_2).

Bei R_{07} und R_{08} handelt es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen, Polyoxaalkylen mit 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 10 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen im Oxyalkylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Di-, Tri- und Tetraoxaethylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, -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- und -C_6H_4-C_6H_{10}-C_6H_4-.

Bei den Polyepoxiden handelt es sich um neue Polymere, die ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung sind.

Die Polyester können gleiche oder verschiedene Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (f), (g), (h) und (i) enthalten, wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (f) oder (g) oder beide zugegen sein müssen,

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

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

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

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

worin R_{09} und R_{010} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{011} einen um

die Carboxylgruppen verminderter bivalenten Rest einer Dicarbonsäure und R_{012} einen um die Hydroxylgruppe verminderten bivalenten Rest eines Diols bedeuten.

Bezogen auf 1 Mol des Polymers können je bis zu 100 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (f) und (g) im Polymer enthalten sein. Sind Strukturelemente der Formeln (f) und (h) beziehungsweise (g) und (i) zugegen, so sind vorteilhafte Mischverhältnisse 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 80 Mol-% Strukturelemente der Formeln (f) beziehungsweise (h) und 95 bis 5, bevorzugt 90 bis 20 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (g) beziehungsweise (i).

Die Polyester sind bevorzugt linear und entweder durch Veresterungs- oder Umesterungsverfahren der entsprechenden Monomeren zugänglich oder durch Diels-Alder Reaktion von Polyestern mit olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure- und/oder Diolstruktureinheiten mit offenkettigen oder bevorzugt cyclischen 1,3-Dienen unter Bildung gespannter Cycloolefinringe. Bevorzugt verwendet man für die Diels-Alder Reaktion mono-, di- oder tricyclische Diene.

Bei R_{09} und R_{010} kann es sich zum Beispiel um ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches, bevorzugt bi- oder tricyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen handeln. Beispiele sind Cyclopentenylen, Cycloheptenylen, Cyclooctenylen und besonders Norbornenreste der Formeln (nr_1) und (nr_2).

Bei R_{011} handelt es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen oder -Alkenylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen oder -Cycloalkenylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{18}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, Naphthylen, -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- und -C_6H_4-O-C_6H_4-. Bevorzugt ist R_{011} C_2-C_8-Alkylen, Cyclohexylen oder o-, m- oder p-Phenylen.

Bei R_{012} kann es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen, Polyoxaalkylen mit 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 10 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen im Oxyalkylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen,

$-C_6H_4-X_{01}-C_6H_4-$ mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, $N(C_1-C_4$-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden handeln. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Di-, Tri- und Tetraoxaethylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$, $-C_6H_4-CH(CH_3)-C_6H_4-$, $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$, $-C_6H_4-C_6H_{10}-C_6H_4-$ und $-C_6H_4-O-C_6H_4-$. Besonders bevorzugt ist R_{012} C_2-C_6-Alkylen, das insbesondere linear ist.

Bei den Polyestern handelt es sich um neue Polymere, die ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung sind.

Die Polyamide können gleiche oder verschiedene Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (j), (k), (l) und (m) enthalten, wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (j) oder (k) oder beide zugegen sein müssen,

$$-C(O)-R_{013}-C(O)- \qquad (j),$$

$$-NH-R_{014}-NH- \qquad (k),$$

$$-C(O)-R_{015}-C(O)- \qquad (l),$$

$$-NH-R_{016}-NH- \qquad (m),$$

worin R_{013} und R_{014} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{015} einen um die Carboxylgruppen verminderten bivalenten Rest einer Dicarbonsäure und R_{016} einen um die Aminogruppen verminderten bivalenten Rest eines Diamins bedeuten.

Bezogen auf 1 Mol des Polymers können je bis zu 100 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (j) und (k) im Polymer enthalten sein. Sind Strukturelemente der Formeln (j) und (l) beziehungsweise (k) und (m) zugegen, so sind vorteilhafte Mischverhältnisse 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 80 Mol-% Strukturelemente der Formeln (j) beziehungsweise (l) und 95 bis 5, bevorzugt 90 bis 20 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (k) beziehungsweise (m).

Die Polyamide sind bevorzugt linear und entweder durch Amidierungs- oder Umamidie-

rungsverfahren der entsprechenden Monomere zugänglich, oder durch Diels-Alder Reaktion von Polyamiden mit olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure- und/oder Diaminstruktureinheiten mit offenkettigen oder bevorzugt cyclischen 1,3-Dienen unter Bildung gespannter Cycloolefinringe. Bevorzugt verwendet man für die Diels-Alder Reaktion mono-, di- oder tricyclische Diene.

Bei R_{013} und R_{014} kann es sich zum Beispiel um ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches, bevorzugt bi- oder tricyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen handeln. Beispiele sind Cyclopentenylen, Cycloheptenylen, Cyclooctenylen und besonders Norbornenreste der Formeln (nr_1) und (nr_2).

Bei R_{015} handelt es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen oder -Alkenylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen oder -Cycloalkenylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{18}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, Naphthylen, -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- und -C_6H_4-O-C_6H_4-. Bevorzugt ist R_{015} C_2-C_8-Alkylen, Cyclohexylen oder o-, m- oder p-Phenylen.

Bei R_{016} kann es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden handeln. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Di-, Tri- und Tetraoxaethylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, -C_6H_4-$CH(CH_3)$-C_6H_4-, -C_6H_4-O-C_6H_4-, -C_6H_4-CH_2-C_6H_4-, -C_6H_4-$C(CH_3)_2$-C_6H_4- und -C_6H_4-C_6H_{10}-C_6H_4-. Besonders bevorzugt ist R_{016} C_2-C_6-Alkylen, das insbesondere linear ist.

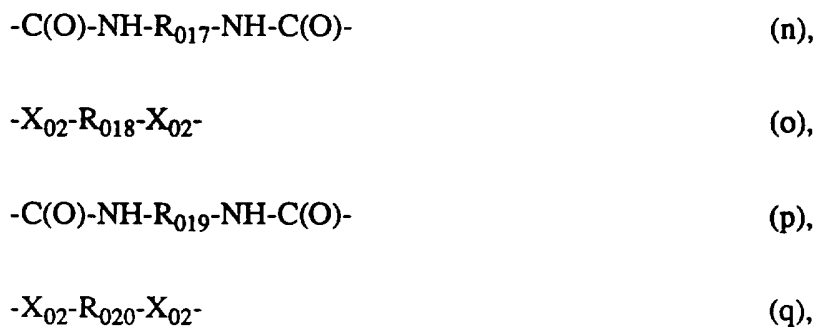
Die Polyamide können auch Struktureinheiten von 4 bis 12-gliedrigen Lactamen wie zum Beispiel ϵ-Caprolactam enthalten.

Bei den Polyamiden handelt es sich um neue Polymere, die ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung sind.

Polyesteramide sind Mischpolymere mit Diaminen und Diolen, die zum Beispiel die zuvor für die Polyester und Polyamide erwähnten Strukturelemente in jeder Kombination enthalten können.

Bei den Polyesteramiden handelt es sich um neue Polymere, die ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung sind.

Die Polyurethane und Polyharnstoffe können gleiche oder verschiedene Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (n), (o), (p) und (q) enthalten, wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (n) oder (o) oder beide zugegen sein müssen,



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

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

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

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

worin R_{017} und R_{018} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{019} einen um die Cyanatgruppen verminderten bivalenten Rest eines Diisocyanats und R_{020} einen um die Amino- oder Hydroxylgruppen verminderten bivalenten Rest eines Diamins oder eines Diols bedeuten, und die X_{02} unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen.

Die Polyurethane und -harnstoffe sind bevorzugt linear und entweder durch Additionspolymerisation der entsprechenden Monomere zugänglich oder durch Diels-Alder Reaktion von Polyurethanen beziehungsweise Polyharnstoffen mit olefinisch ungesättigten Diisocyanat, Diol- und/oder Diaminstruktureinheiten mit offenkettigen oder bevorzugt cyclischen 1,3-Dienen unter Bildung gespannter Cycloolefinringe. Bevorzugt verwendet man für die Diels-Alder Reaktion mono-, di- oder tricyclische Diene.

Bezogen auf 1 Mol des Polymers können je bis zu 100 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (n) und (o) im Polymer enthalten sein. Sind Strukturelemente der Formeln (n)

und (o) beziehungsweise (p) und (q) zugegen, so sind vorteilhafte Mischverhältnisse 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 80 Mol-% Strukturelemente der Formeln (n) beziehungsweise (p) und 95 bis 5, bevorzugt 90 bis 20 Mol-% der Strukturelemente der Formeln (o) beziehungsweise (q).

Bei R_{017} und R_{018} kann es sich zum Beispiel um ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches, bevorzugt bi- oder tricyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen handeln. Beispiele sind Cyclopentenylen, Cycloheptenylen, Cyclooctenylen und besonders Norbornenreste der Formeln (nr_1) und (nr_2).

Bei R_{019} handelt es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen oder -Alkenylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen oder -Cycloalkenylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{18}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Isophoronylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, Naphthylen, Toluylen, Xylylen, -C_6H_4-C_6H_4-, -C_6H_4-CH_2-C_6H_4-, -C_6H_4-SO_2-C_6H_4-, -C_6H_4-CO-C_6H_4- und -C_6H_4-O-C_6H_4-.

Bei R_{020} kann es sich bevorzugt um C_2-C_{18}-, bevorzugt C_2-C_{12}-Alkylen, Polyoxaalkylen mit 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 10 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 C-Atomen im Oxyalkylen, C_3-C_{12}-, bevorzugt C_5-C_8-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden handeln. Einige Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Di-, Tri- und Tetraoxaethylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH_2-, -CH_2-Cyclohexylen-CH_2-, Phenylen, -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- und -C_6H_4-O-C_6H_4-. Besonders bevorzugt ist R_{020} C_2-C_6-Alkylen, das insbesondere linear ist.

Bei den Polyurethanen und Polyharnstoffen handelt es sich um neue Polymere, die ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung sind.

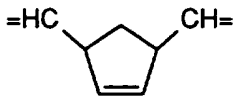
Erfindungsgemäss bevorzugt sind Polymerisate mit einem Kohlenstoffrückgrat, von denen

es unterschiedliche Ausführungsformen zu erwähnen gibt.

In einer Ausführungsform kann es sich um im wesentlichen oder vollständig lineare Metathesepolymerisate von kondensierten mindestens bicyclischen cycloaliphatischen Dienen handeln, die zwei olefinische Doppelbindungen in unterschiedlichen Ringen enthalten. Die einzelnen Ringe können 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 Ring-C-Atome enthalten. Die Polymere enthalten beispielsweise wiederkehrende Strukturelemente der Formel (r)

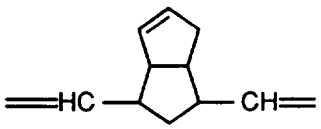
$$=CH\text{-}R_{021}\text{-}CH= \qquad (r)$$

worin R_{021} C_2-C_{10}-, bevorzugt C_3-C_6-Alkylen bedeutet, an das ein Cycloalkenylen mit insgesamt 5 bis 8 C-Atomen direkt oder über ein weiteres ankondensiertes Cycloalkylen mit 5 bis 8 C-Atomen ankondensiert ist. Bevorzugte Beispiele sind lineares Polynorbornadien mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (r')



(r'),

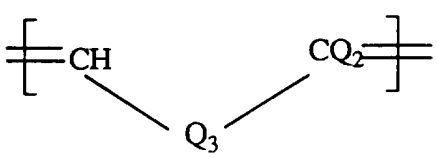
oder lineares Polydicyclopentadien mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (r'')



(r''),

oder Copolymere mit diesen beiden wiederkehrenden Strukturelementen.

Ferner sind lineare Copolymere mit einem wiederkehrenden Strukturelement der Formel (r), bevorzugt je einem oder beiden der obigen Strukturelemente (r') und (r'') und Strukturelementen der Formel (r''')



(r''')

eines gespannten Cycloolefins geeignet, worin

Q_3 ein lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkylen ist, das, gegebenenfalls mit Halogen, =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}-Alkyl, $R_1R_2R_3$Si-$(O)_u$-, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_4-X- substituiert ist ; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR_5-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO_2, $R_6R_7R_8$Si-$(O)_u$-, -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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO_2-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR_5-, -NR_{10}-C(O)-, -SO_2-O- oder -O-SO_2- stehen;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkoxy oder C_3-C_8-Cycloalkyl substituiert sind;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_3 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11}-X_2- darstellt;

R_{11} C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl oder C_7-C_{16}-Aralkyl bedeutet;

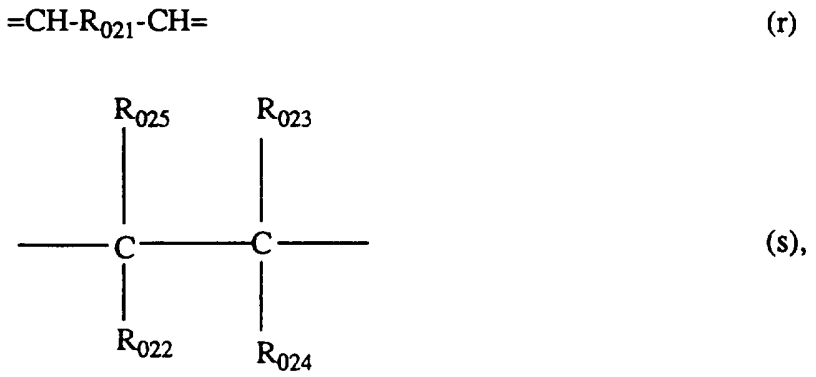
X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR_{12}- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und

Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, -NO_2, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR_9- und -N= ausgewählt sind; und
R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt. Q_2 stellt besonders bevorzugt H dar.

In einer anderen Ausführungsform handelt es sich bei den Polymeren mit einem Kohlenstoffrückgrat um Copolymere von gespannten Cycloolefinen mit kondensierten mindestens bicyclischen cycloaliphatischen Dienen, die wenigstens zwei olefinische Doppelbindungen in unterschiedlichen Ringen enthalten, und ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Die einzelnen Ringe können 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 Ring-C-Atome enthalten. Die Polymere enthalten beispielsweise wiederkehrende Strukturelemente der Formel (r) und der Formel (s),



(r)

(s),

worin

R_{021} C_2-C_{10}-, bevorzugt C_2-C_4-Alkylen bedeutet, an das ein Alkenylen mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 5 C-Atomen direkt oder über einen ankondensierten Cycloalkylenring mit 5 bis 8 C-Atomen gebunden ist;

R_{022} H, F, C_1-C_{12}-Alkyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl oder -C(O)-NH_2, bevorzugt H, F, C_1-C_4-Alkyl, -COOH oder -C(O)-C_1-C_6-Alkyl bedeutet;

R_{023} H, F, Cl, CN oder C_1-C_{12}-Alkyl, bevorzugt H, F, Cl oder C_1-C_4-Alkyl darstellt;

R_{024} für H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -C(O)OC_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2, -SO_3H, -COOH, C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl oder -SO_3-C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Phenyl,

-C(O)OH, -C(O)O-C_2-C_{12}-Hydroxyalkyl, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl, bevorzugt für H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -COOH, -C(O)OC_1-C_{14}-Alkyl, -C(O)-NH_2, C(O)-NH-C_1-C_4-Alkyl, -SO_3H oder -SO_3-C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_4-Alkyl, -C(O)O-C_2-C_6-Hydroxyalkyl, -C(O)-NH-C_1-C_4-Alkyl oder -C(O)-NH_2 steht; und

R_{025} H, F oder C_1-C_{12}-Alkyl, bevorzugt H oder F darstellt.

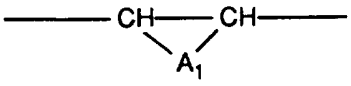
Bevorzugte Beispiele für wiederkehrende Strukturelemente der Formel (r) sind Strukturelemente der Formel (r') und (r'').

Die Strukturelemente der Formel (r) können in einer Menge von 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, und besonders bevorzugt 20 bis 60 Mol-% enthalten sein, bezogen auf 1 Mol Polymer.

Die Polymere mit Ausnahme der Copolymere von Norbornen und Ethylen alleine oder zusammen mit anderen unsubstituierten Olefinen sind neu und ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung.

In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei den Polymeren mit einem Kohlenstoffrückgrat um Metathesepolymerisate von gespannten Cycloolefinen mit einer Doppelbindung im Ring oder um copolymere Metathesepolymerisate von gespannten Cycloolefinen mit einer Doppelbindung im Ring und olefinisch ungesättigten Comonomeren, deren olefinische Doppelbindungen im Polymerrückgrat teilweise oder vollständig mit offenkettigen oder cyclischen 1,3-Dienen mit 4 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen in einer Diels-Alder Reaktion zu Cycloalkenylenresten mit 6 bis 14, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen umgesetzt sind. Bevorzugt sind 5 bis 80%, bevorzugter 5 bis 60% und besonders 10 bis 50% der Doppelbindungen umgesetzt.

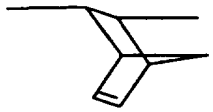
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Metathesepolymerisate wiederkehrende Strukturelemente der Formel (t)



(t),

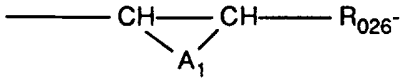
worin A_1 mono- oder bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen bedeutet.

Besonders bevorzugt entspricht das Strukturelement der Formel (t) Norborn-1,2-enylen der Formel (nr_3)



(nr_3).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Metathesepolymer wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (u)



(u),

und wiederkehrende Strukturelemente der Formel (w)

$$-CH=CH-R_{026}- \qquad (w),$$

worin A_1 zusammen mit der -CH-CH-Gruppe für bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen steht, vorzugsweise für Cyclopent-1,2-en-3,5-ylen, und R_{026} C_1-C_{12}-, bevorzugt C_3-C_{12}-Alkylen darstellt,
und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (s).

Die Strukturelemente der Formel (u) können in einer Menge von 5 bis 100, bevorzugt 5 bis 80, besonders bevorzugt 5 bis 60 und insbesondere bevorzugt 10 bis 50 Mol-%, und die Strukturelemente der Formel (w) können in einer Menge von 95 bis 0, bevorzugt 95 bis 20, besonders bevorzugt 95 bis 40 und insbesondere bevorzugt 90 bis 50 Mol-% enthalten sein, bezogen auf ein Mol Polymer. Die Strukturelemente der Formel (s) können in einer Menge von 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 60, und besonders bevorzugt 0 bis 50 Mol-% enthalten sein, bezogen auf 1 Mol eines Copolymers.

Diese Metathesepolymere sind neu und ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung.

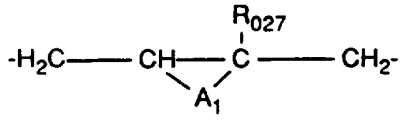
In einer anderen Ausführungsform handelt es sich bei den Polymeren mit einem Kohlenstoffrückgrat um Homo- und Copolymerisate von 1,3-Dienen und gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Monomeren, deren olefinische Doppelbindungen im Polymerrückgrat teilweise oder vollständig mit offenkettigen oder bevorzugt cyclischen 1,3-Dienen mit 4

bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen in einer Diels-Alder Reaktion zu Cycloalkenylenresten mit 6 bis 14, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen umgesetzt sind. Bevorzugt sind 5 bis 80%, bevorzugter 5 bis 60% und besonders 10 bis 50% der Doppelbindungen umgesetzt. Geeignete 1,3-Diene sind zum Beispiel 1,3-Butadien, Isopren und Chloropren.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Polymerisate wiederkehrende Strukturelemente der Formel (t).

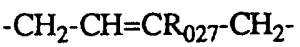
Besonders bevorzugt entspricht das Strukturelement der Formel (t) Norborn-1,2-enylen der Formel (nr_3).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymer wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (y)



(y),

und wiederkehrende Strukturelemente der Formel (z)



(z),

worin A_1 zusammen mit der -CH-CR_{027}-Gruppe für bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen steht, vorzugsweise für Cyclopent-1,2-en-3,5-ylen, und R_{027} H, Cl oder C_1-C_{12}-, bevorzugt C_1-C_6-Alkyl darstellt,
und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (s).

Die Strukturelemente der Formel (y) können in einer Menge von 5 bis 100, bevorzugt 5 bis 80, besonders bevorzugt 5 bis 60 und insbesondere bevorzugt 10 bis 50 Mol-%, und die Strukturelemente der Formel (z) können in einer Menge von 95 bis 0, bevorzugt 95 bis 20, besonders bevorzugt 95 bis 40 und insbesondere bevorzugt 90 bis 50 Mol-% enthalten sein, bezogen auf ein Mol Polymer. Die Strukturelemente der Formel (s) können in einer Menge von 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 60, und besonders bevorzugt 0 bis 50 Mol-% enthalten sein, bezogen auf 1 Mol eines Copolymers.

Diese Polymere sind neu und ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind.

Die Verfahren zur Herstellung der zuvor genannten Polymere sind bekannt oder analog zu bekannten Verfahren. Die Ausgangsmonomere und -polymere sind ebenfalls bekannt und teilweise käuflich oder nach analogen Verfahren herstellbar. Diels-Alder Umsetzungen werden vorteilhaft in Lösungsmitteln vorgenommen und zweckmässig bei Überdruck durchgeführt. Metathese-Copolymere und Verfahren zu deren Herstellung sind zum Beispiel in US 5,215,798 beschrieben. Diese Polymerisate oder Metathesepolymerisate aus gespannten Cycloolefinen können auch mit den nachfolgend beschriebenen Katalysatoren hergestellt werden. Diels-Alder Reaktionen können analog dem in EP 287,762 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Die Wahl der erfindungsgemäss zu verwendenden Polymere richtet sich hauptsächlich nach dem Verwendungszweck und den gewünschten Eigenschaften. Die grosse Auswahl durch Modifikationen der Polymere ermöglicht die Bereitstellung massgeschneiderter Polymere für unterschiedlichste Anwendungen. Eine weitere Modifikationsmöglichkeit ergibt sich aus der Mitverwendung von zur Metathesepolymerisation befähigten gespannten Cycloolefinen, wodurch man insgesamt auf gewünschte Anwendungen spezifische Anpassungen vornehmen kann.

Gespannte Cycloolefine, die als Comonomere in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthalten sein können, sind in grosser Vielzahl bekannt.

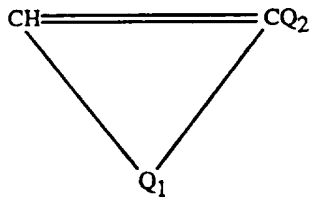
Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst, die die chemische Stabilität und die Thermostabilität der Katalysatoren nicht beeinträchtigen. Bei den Cycloolefinen handelt es sich um gespannte

Ringe beziehungsweise Ringsysteme.

Wenn die cyclischen Olefine mehr als eine Doppelbindung enthalten, zum Beispiel 2 bis 4 Doppelbindungen, können sich abhängig von den Reaktionsbedingungen, dem gewählten Monomer und der Katalysatormenge, auch vernetzte Polymerisate bilden.

Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7 und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die comonomeren gespannten Cycloolefine der Formel I



(I),

worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$-Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_4-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder $-CO-NR_5-CO-$ substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si-(O)_u-$, -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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO_2-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR_5-, -NR_{10}-C(O)-, -SO_2-O- oder -O-SO_2- stehen;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkoxy oder C_3-C_8-Cycloalkyl substituiert sind;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11}-X_2- darstellt;

R_{11} C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl oder C_7-C_{16}-Aralkyl bedeutet;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR_{12}- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, -NO_2, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR_9- und -N= ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7 und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome.

Ist in den Verbindungen der Formel I ein asymmetrisches Zentrum vorhanden, so hat dies zur Folge, daß die Verbindungen in optisch isomeren Formen auftreten können. Einige Verbindungen der Formel I können in tautomeren Formen (z.B. Keto-Enol-Tautomerie) vorkommen. Liegt eine aliphatische C=C-Doppelbindung vor, so kann auch geometrische Isomerie (E-Form oder Z-Form) auftreten. Ferner sind auch Exo-Endo-Konfigurationen

möglich. Die Formel I umfaßt somit alle möglichen Stereoisomeren, die in Form von Enantiomeren, Tautomeren, Diastereomeren, E/Z-Isomeren oder deren Gemische vorliegen.

In den Definitionen der Substituenten können die Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen geradkettig oder verzweigt sein. Dasselbe gilt auch für den bzw. jeden Alkylteil von Alkoxy-, Alkylthio-, Alkoxycarbonyl- und von weiteren Alkyl-enthaltenden Gruppen. Diese Alkylgruppen enthalten bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Diese Alkenyl- und Alkinylgruppen enthalten bevorzugt 2 bis 12, bevorzugter 2 bis 8 und besonders bevorzugt 2 bis 4 C-Atome.

Alkyl umfaßt beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl-, Heptadecyl, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Hydroxyalkyl umfaßt beispielsweise Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, 1-Hydroxyisopropyl, 1-Hydroxy-n-Propyl, 2-Hydroxy-n-Butyl, 1-Hydroxy-iso-Butyl, 1-Hydroxy-sek-Butyl, 1-Hydroxy-tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl-, Heptadecyl, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Halogenalkyl umfaßt beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl sowie halogenierte, besonders fluorierte oder chlorierte Alkane, wie zum Beispiel der Isopropyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sek-Butyl-, tert-Butyl-, und der verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Alkenyl umfaßt zum Beispiel Propenyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Octadec-2-enyl, n-Octadec-4-enyl.

Beim Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um C_5-C_8-Cycloalkyl, besonders um C_5- oder C_6-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclopropyl, Dimethylcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Cyanoalkyl umfaßt beispielsweise Cyanomethyl (Methylnitril), Cyanoethyl (Ethylnitril), 1-Cyanoisopropyl, 1-Cyano-n-Propyl, 2-Cyano-n-Butyl, 1-Cyano-iso-Butyl, 1-Cyano-sek-Butyl, 1-Cyano-tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Cyanopentyl- und -hexylreste.

Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α-Methylbenzyl, Phenbutyl oder α,α-Dimethylbenzyl handeln.

Aryl enthält bevorzugt 6 bis 10 C-Atome. Es kann sich beispielsweise um Phenyl, Pentalin, Inden, Naphthalin, Azulin oder Anthracen handeln.

Heteroaryl enthält bevorzugt 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N. Es kann sich beispielsweise um Pyrrol, Furan, Thiophen, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Indol, Purin oder Chinolin handeln.

Heterocycloalkyl enthält bevorzugt 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N. Es kann sich beispielsweise um Oxiran, Azirin, 1,2-Oxathiolan, Pyrazolin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Tetrahydrofuran oder Tetrahydrothiophen handeln.

Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, i-Propyloxy, n-Butyloxy, i-Butyloxy, sek.-Butyloxy und t-Butyloxy.

Unter Alkalimetall ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, insbesondere Lithium, Natrium und Kalium zu verstehen.

Unter Erdalkalimetall ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, insbesondere Magnesium und Calcium zu verstehen.

In den obigen Definitionen ist unter Halogen, Fluor, Chlor, Brom und Jod vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom zu verstehen.

Für die erfindungsgemäße Zusammensetzung besonders gut geeignete Verbindungen der Formel I sind jene, worin Q_2 Wasserstoff bedeutet.

Ferner sind für die Polymerisation Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin der alicyclische Ring, den Q_1 zusammen mit der -CH=CQ_2- Gruppe bildet, 3 bis 16, bevorzugter 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclischen tricyclisches oder tetracyclisches Ringsystem handeln kann.

Mit besonderem Vorteil sind in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Verbindungen der Formel I enthalten, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ_2-Gruppe einen 3- bis 20-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =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}-Alkyl, C_1-C_{12}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Hydroxyalkyl, C_1-C_4-Cyanoalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_6-C_{12}-Aryl, C_7-C_{12}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{12}-Heteroaryl, C_4-C_{12}-Heteroaralkyl oder R_4-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q_1 mit -CO-O-CO- oder -CO-NR_5-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -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}-Alkyl, C_1-C_{12}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Hydroxyalkyl, C_1-C_4-Cyanoalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_6-C_{12}-Aryl, C_7-C_{12}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{12}-Heteroaryl, C_4-C_{12}-Heteroaralkyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO_2-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR_5-, -NR_{10}-C(O)-, -SO_2-O- oder -O-SO_2- stehen;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen;

R_4 und R_{13} unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{12}-Aryl, C_7-C_{12}-Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiert sind;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11}-X_2- bedeutet;

R_{11} C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Hydroxyalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_6-C_{12}-Aryl oder C_7-C_{12}-Aralkyl darstellt;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR_{12}- ist; und

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, -NO_2, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR_9- und -N= ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Aus dieser Gruppe sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ_2-Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, -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-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Hydroxyalkyl, C_1-C_4-Cyanoalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_4-X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -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-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Hydroxyalkyl, C_1-C_4-Cyanoalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen;

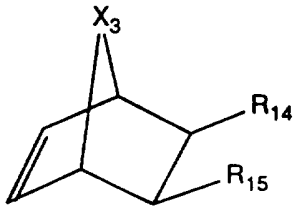
R_4 und R_{13} unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Hydroxyalkyl oder C_3-C_6-Cycloalkyl bedeuten;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO_2- stehen;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Perfluoralkyl, Phenyl oder

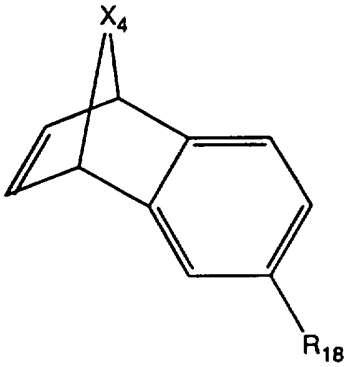
Benzyl darstellen;
und Q_2 Wasserstoff bedeutet.

Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Polymerisation von Norbornen und Norbornenderivaten. Von diesen Norbornenderivaten sind diejenigen besonders bevorzugt, die entweder der Formel II



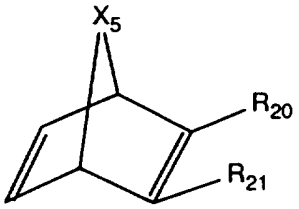
(II),

worin
X_3 $-CHR_{16}-$, Sauerstoff oder Schwefel;
R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, $(CH_3)_3Si-O-$, $(CH_3)_3Si-$ oder $-COOR_{17}$; und
R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
oder der Formel III



(III)

worin
X_4 $-CHR_{19}-$, Sauerstoff oder Schwefel;
R_{19} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und
R_{18} Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder Halogen bedeuten;
oder der Formel IV



(IV),

worin

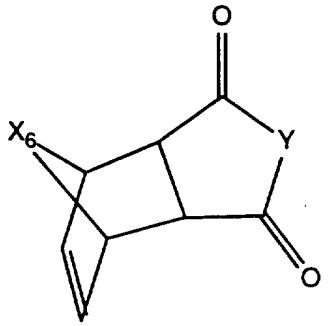
X_5 $-CHR_{22}-$, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{22} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, $(CH_3)_3Si$-O-, $(CH_3)_3Si$- oder $-COOR_{23}$; und

R_{23} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel V entsprechen,

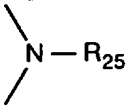


(V),

worin

X_6 $-CHR_{24}-$, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{24} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl;

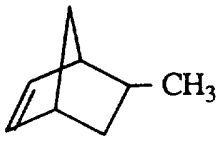
Y Sauerstoff oder  ; und

R_{25} Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

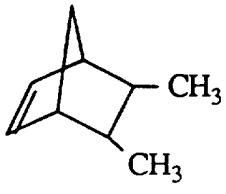
Folgende Verbindungen der Formel I sind besonders gut geeignet, wobei bi- und polycyclische Systeme durch Diels-Alder-Reaktionen zugänglich sind:



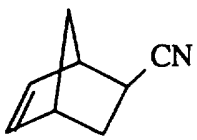
(1),



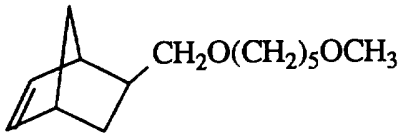
(2),



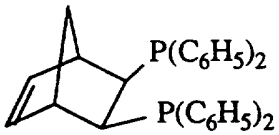
(3),



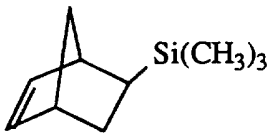
(4),



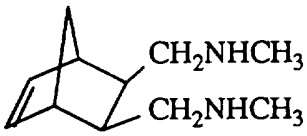
(5),



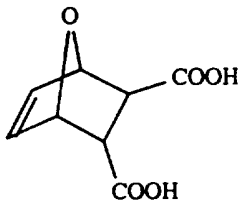
(6),



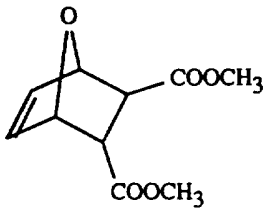
(7),



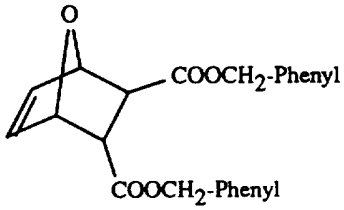
(8),



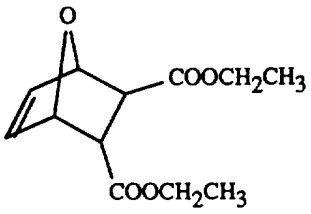
(9),



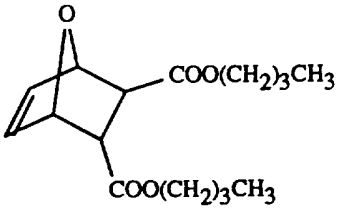
(10),



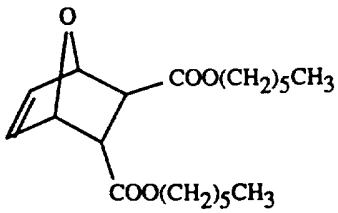
(11),



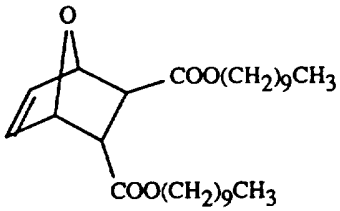
(12),



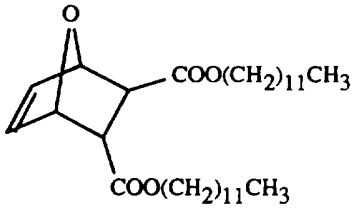
(13),



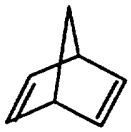
(14),



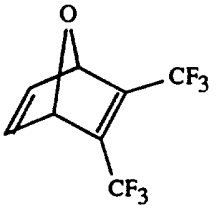
(15),



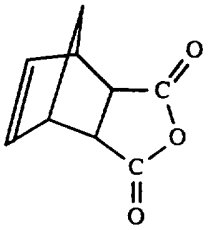
(16),



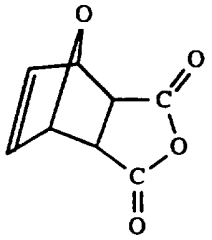
(17),



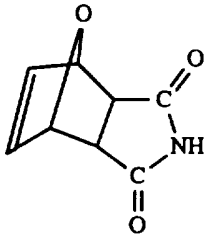
(18),



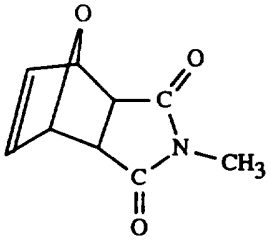
(19),



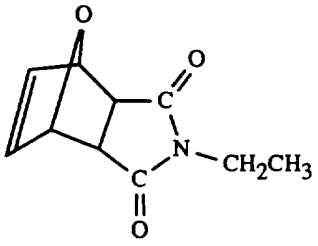
(20),



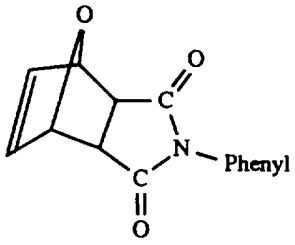
(21),



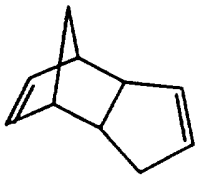
(22),



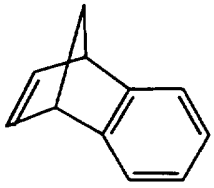
(23),



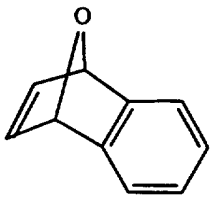
(24),



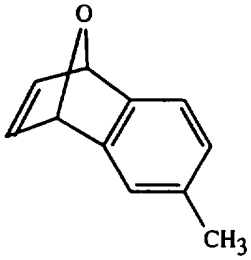
(25),



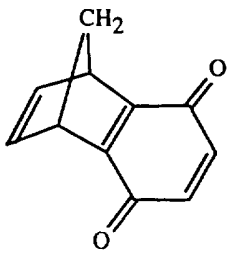
(26),



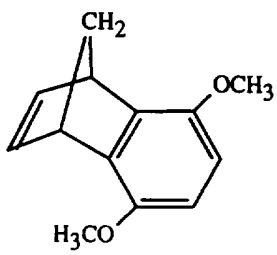
(27),



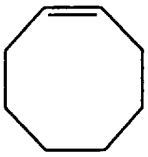
(28),



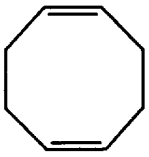
(29),



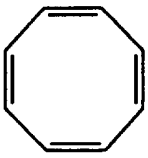
(30),



(31),



(32),



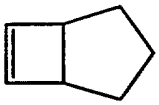
(33),



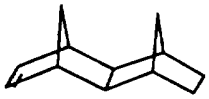
(34),



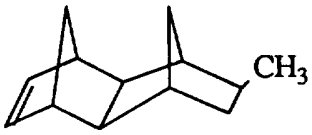
(35),



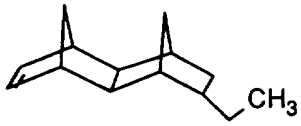
(36),



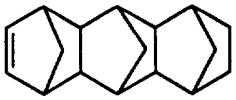
(37),



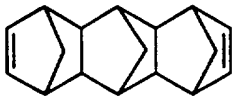
(38),



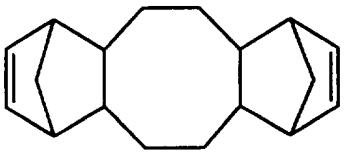
(39),



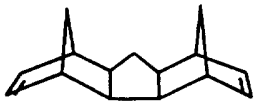
(40),



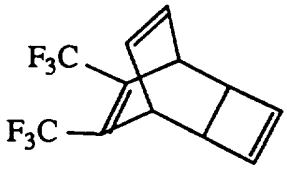
(41),



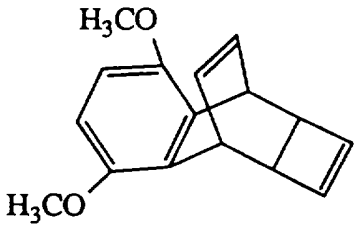
(42),



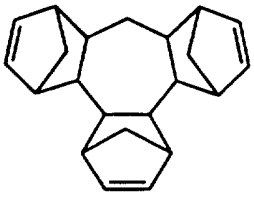
(43),



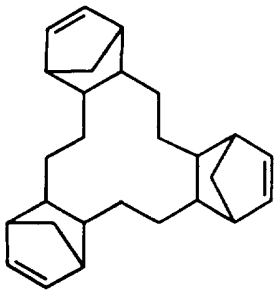
(44),



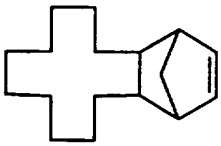
(45),



(46),



(47) und



(48).

Bei den comonomeren polyfunktionellen gespannten Cycloolefinen kann es sich um Verbindungen der Formel (f1) handeln,

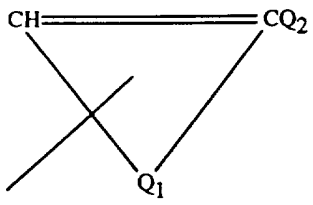
$$(T)_n\text{-}U \qquad (f1),$$

worin T den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, U für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt.

Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Cyclopentylen, o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst, die die chemische Stabilität der Einkomponenten-Katalysatoren nicht beeinträchtigen.

Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7 und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Reste T in Formel (f1) Cycloolefinresten der Formel (f2)



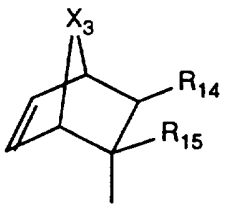
(f2),

worin Q_1 und Q_2 die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der Bevorzugungen.

Die Stellung der Doppelbindung im Ring der Formel (f2) zur freien Bindung hängt im wesentlichen von der Ringgrösse und Herstellungsmethode der Verbindungen der Formel I ab.

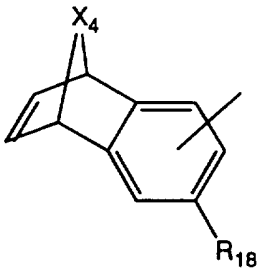
Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Cycloalkenylrest der Formel (f2) um unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, Cyclooctadienyl und Norbornenyl oder Norbornenylderivate wie zum Beispiel 7-Oxa-2,2,2-cyclohepten sowie die entsprechenden Benzoderivate. Substituenten sind bevorzugt C_1-C_4-Alkyl und C_1-C_4-Alkoxy.

Insbesondere geeignet sind als Reste der Formel (f2) Norbornenyl und Norbornenylderivate. Von diesen Norbornenylderivaten sind diejenigen besonders bevorzugt, die entweder der Formel (f3)



(f3),

worin
X_3 $-CHR_{16}-$, Sauerstoff oder Schwefel;
R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, $(CH_3)_3Si$-O-, $(CH_3)_3Si$- oder $-COOR_{17}$; und
R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
oder der Formel (f4) entsprechen



(f4),

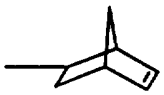
worin

X_4 $-CHR_{19}-$, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{19} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und

R_{18} Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder Halogen bedeuten.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Cycloalkenylrest T in der Formel (f1) um Norbornenyl der Formel (nr_4)



(nr_4).

In Formel (f1) steht n bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 und insbesondere bevorzugt 2 oder 3.

In Formel (t) bedeutet U bevorzugt eine n-wertige Brückengruppe.

Als zweiwertige Brückengruppen kommen zum Beispiel solche der Formel (f5) in Frage,

$$-X_5-R_{028}-X_6- \qquad \text{(f5)},$$

worin

X_5 und X_6 unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -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-, $-CH_2-O-C(O)-NH-$ oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

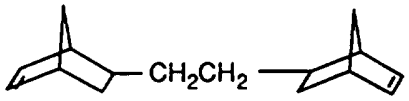
R_{028} C_2-C_{18}-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_5-C_8-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_6-C_{18}-Arylen oder C_7-C_{19}-Aralkylen, oder Polyoxaalkylen mit 2 bis 12 Oxa-

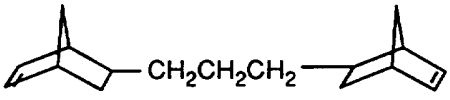
alkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Alkylen darstellt, und
R_{029} H oder C_1-C_6-Alkyl ist.

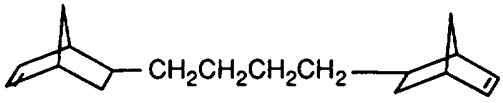
R_{028} enthält als Alkylen bevorzugt 2 bis 12 und besonders bevorzugt 2 bis 8 C-Atome. Das Alkylen kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugtes Cycloalkylen ist Cyclopentylen und besonders Cyclohexylen. Einige Beispiele für Arylen sind Phenylen, Naphthylen, Biphenylen, Biphenylenether und Anthracenylen. Ein Beispiel für Aralkylen ist Benzylen. Das Polyoxaalkylen enthält bevorzugt 2 bis 6 und besonders bevorzugt 2 bis 4 Einheiten, und bevorzugt 2 oder 3 C-Atome im Alkylen.

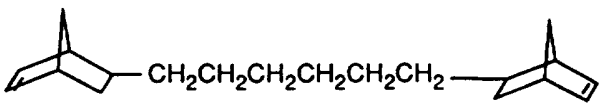
In einer bevorzugten Ausführungsform stehen in Formel (f5)
a) X_5 und X_6 für eine direkte Bindung und R_{028} für C_2-C_{18}-Alkylen, bevorzugter C_2-C_{12}-Alkylen, oder
b) X_5 und X_6 für -O-, -CH_2-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH_2-O(O)C-, -CH_2-O-C(O)-NH-, -C(O)-NR_{029}- oder -O-C(O)-NH- und
R_{028} für C_2-C_{12}-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Benzylen, oder für -R_{030}-(O-R_{030}-)$_x$-OR_{030}-, worin x eine Zahl von 2 bis 4 ist und R_{030} -C_2-C_4-Alkylen bedeutet.

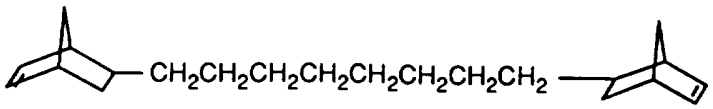
Einige Beispiele für Verbindungen der Formel (f1) mit einer zweiwertigen Brückengruppe sind

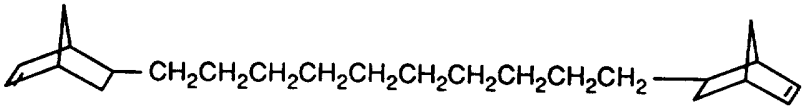

(43)

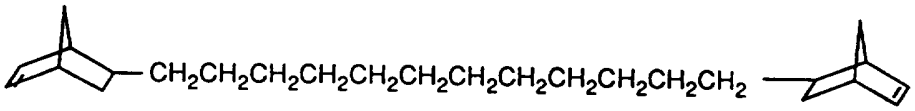

(44),

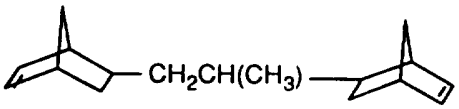

(45),

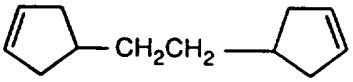

(46),

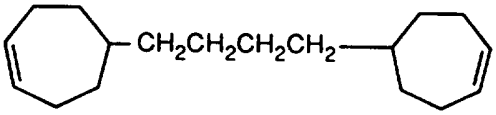

(47),

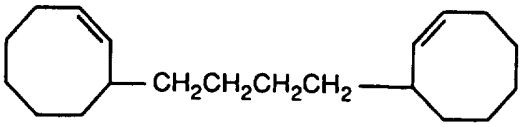

(48),

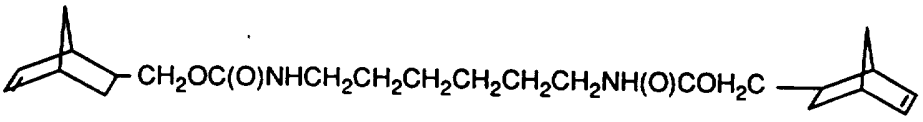

(49)

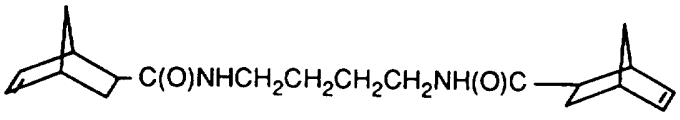

(50),

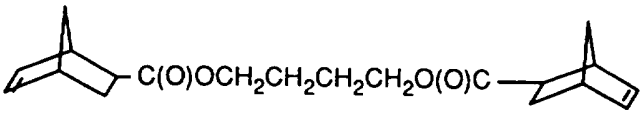

(51),

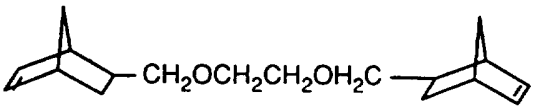

(52),

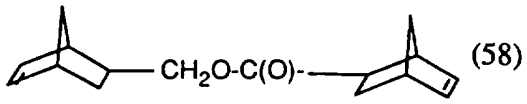

(53),


(54),

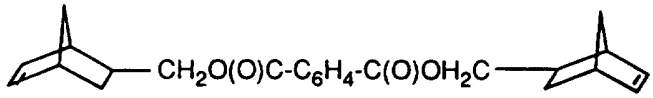

(55),


(56),

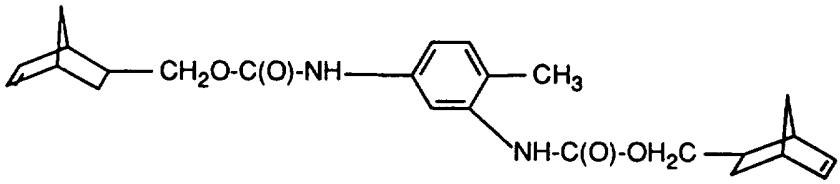

(57),



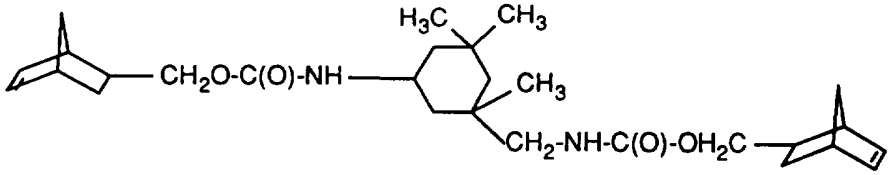
(58)



(59),



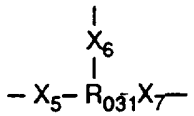
(60) und



(61).

Die Verbindungen der Formel (f1) mit einer Brückengruppe der Formel (f5), die eine reine Kohlenwasserstoffbrücke darstellt, sind zum Beispiel mittels Diels-Alder Reaktion eines cyclischen Diens mit einem linearen oder verzweigten aliphatischen Dien erhältlich (siehe auch EP 287,762), wobei oft Stoffgemische entstehen, die entweder direkt weiterverwendet oder zuvor mittels üblicher Methoden getrennt werden. Verbindungen der Formel (f1) mit einer Brückengruppe der Formel (f5), worin X_5 und X_6 keine direkte Bindung darstellen, sind aus den entsprechenden Halogeniden oder Dihalogeniden, Alkoholen oder Diolen, Aminen oder Diaminen, Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren, oder Isocyanaten oder Diisocyanaten in an sich bekannter Weise über Veretherungs-, Veresterungs- beziehungsweise Amidierungsreaktionen erhältlich.

Als dreiwertige Brückengruppen kommen zum Beispiel solche der Formel (f6) in Frage,



(f6),

worin

X_5, X_6 und X_7 -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-, $-CH_2-O-C(O)-NH-$ oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

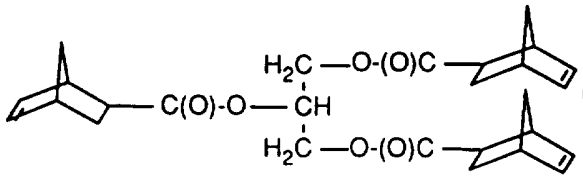
R_{031} einen dreiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20, bevorzugt 3 bis 12 C-Atomen, einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Ring-C-Atomen, oder einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten dreiwertigen araliphatischen Rest mit 7 bis 19, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen, oder einen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten dreiwertigen heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und

R_{031} H oder C_1-C_6-Alkyl ist.

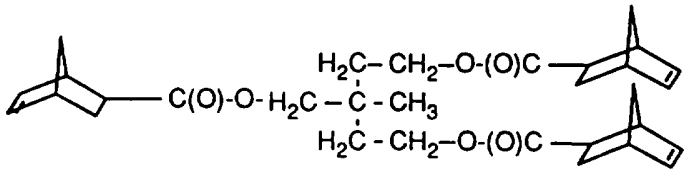
In einer bevorzugten Ausführungsform stellen X_5, X_6 und X_7 -O-, $-CH_2-O-$, -C(O)O-, -O(O)C-, $-CH_2-O(O)C-$, $-C(O)-NR_{029}-$, -O-C(O)-NH- oder $-CH_2-O-C(O)-NH-$ dar.

Bevorzugte Reste R_{031} leiten sich zum Beispiel von Triolen wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Pentantriol, Hexantriol, Trihydroxycyclohexan, Trihydroxybenzol und Cyanursäure; Triaminen wie Diethylentriamin; Tricarbonsäuren wie Cyclohexantricarbonsäure oder Trimellithsäure; und Triisocyanaten wie Benzoltriisocyanat oder Cyanurtriisocyanat ab.

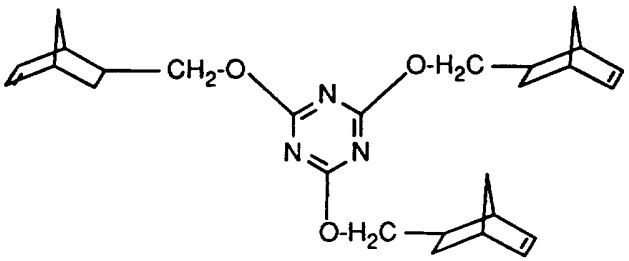
Einige Beispiele für Verbindungen der Formel (f1) mit einer dreiwertigen Brückengruppe sind



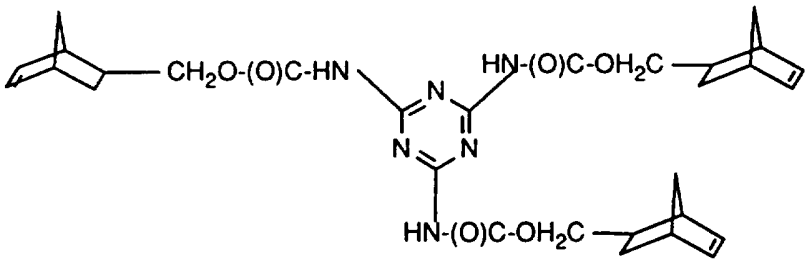
(62),



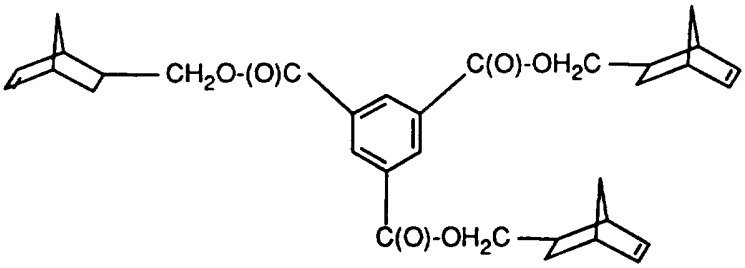
(63),



(64),

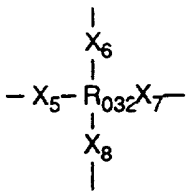


(65) und



(66).

Als vierwertige Brückengruppen kommen zum Beispiel solche der Formel (f7) in Frage,



(f7),

worin

X_5, X_6, X_7 und X_8 -C(O)O-, -CH_2-O(O)C- oder -C(O)-NR_{029}- bedeuten, und

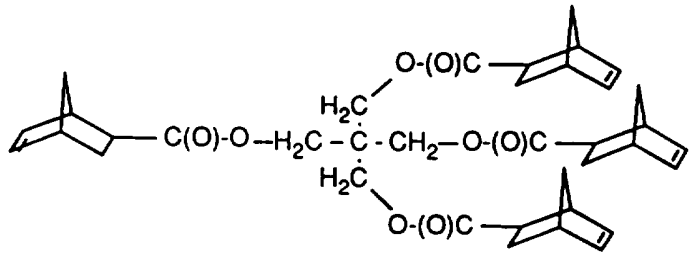
R_{032} einen vierwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20, bevorzugt 4 bis 12 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Ring-C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen, einen

vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten araliphatischen Rest mit 7 bis 19, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und
R_{029} H oder C_1-C_6-Alkyl ist.

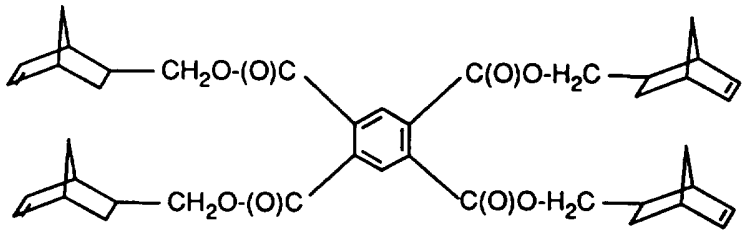
Einige Beispiele von tetrafunktionellen Verbindungen, von denen sich R_{032} ableiten kann, sind Pentaerythrit, Pyromellithsäure und 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäure.

Als Herstellungsmethoden können die gleichen Methoden angewendet werden wie zur Herstellung der zuvorgenannten Verbindungen mit einem zwei- oder dreiwertigen Rest.

Beispiele für Verbindungen der Formel (f1) mit einer vierwertigen Brückengruppe sind



(67) und



(68).

Als Beispiel für mehr als vierwertige Verbindungen, von denen sich die Brückengruppe ableiten kann, seien Polyole wie Dipentaerythrit oder Hexahydroxyhexan genannt, die mit entsprechenden Cycloolefinmonocarbonsäuren umgesetzt werden können.

Erfindungsgemäss besonders bevorzugt werden Polymere und Comonomere verwendet, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Ganz besonders bevorzugt ist Norbornen als Comonomer in Mengen von zum Beispiel 20 bis 60 Gew.-% enthalten.

Die comonomeren Cycloolefine können in einer Menge von 0,01 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 90 Gew.-%, und insbesondere bevorzugt 5 bis 80 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die in der Zusammensetzung vorhandenen Polymeren und Monomeren.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann Lösungsmittel enthalten, besonders wenn sie zur Herstellung von Beschichtungen verwendet wird.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind zum Beispiel protisch-polare und aprotische Lösungsmittel, die allein oder in Mischungen aus mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden können. Beispiele sind: Ether (Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykolmonomethyl- oder -dimethylether, Ethylenglykolmonoethyl- oder -diethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldimethylether), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoesäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, γ-Butyrolacton, δ-Valerolacton, Pivalolacton), Carbonsäureamide und Lactame (N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid, γ-Butyrolactam, ϵ-Caprolactam, N-Methylpyrrolidon, N-Acetylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam), Sulfoxide (Dimethylsulfoxid), Sulfone (Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Trimethylensulfon, Tetramethylensulfon), tertiäre Amine (N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Petrolether, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol oder substituierte Benzole (Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol, Xylol) und Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Phenylacetonitril). Bevorzugte Lösungsmittel sind aprotische polare und unpolare Lösungsmittel.

Die Wahl der Lösungsmittel richtet sich hauptsächlich nach den Eigenschaften der Einkomponenten-Katalysatoren, die durch die verwendeten Lösungsmittel nicht desaktiviert werden dürfen. Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren können zusammen mit polaren protischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Wasser oder Alkanolen verwendet werden. Diese Katalysatoren sind auch luft-, sauerstoff- und feuchtigkeitsunempfindlich, und entsprechende vernetzbare Zusammensetzungen können ohne besondere Schutzvorkehrungen verarbeitet werden. Bei den anderen Einkomponenten-Katalysatoren empfiehlt sich der Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Die Zusammensetzungen sind lagerstabil, wobei wegen der Lichtempfindlichkeit eine Lagerung im Dunkeln zu empfehlen ist.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann Formulierungshilfstoffe und Zusätze zur Verbesserung der physikalischen bzw. mechanischen Eigenschaften enthalten. Als solche sind die oben als Lösungsmittel angegebenen Verbindungen geeignet. Bekannte Hilfsstoffe sind Stabilisatoren wie zum Beispiel Antioxidantien und Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Tixotropiemittel, Zähigkeitsverbesserer, Antistatika, Gleitmittel und Entformungshilfsmittel.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können selbst dann polymerisiert werden, wenn sie Füllstoffe oder Verstärkerfüllstoffe auch in höheren Mengen enthält. Diese Füllstoffe können in Mengen von 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die anwesenden Monomeren.

Geeignete Verstärkerfüllstoffe sind besonders solche mit einem Längen- zu Breitenverhältnis von mindestens 2. Häufig handelt es sich um faser- oder nadelförmige Füllstoffe. Einige Beispiele sind Kunststoffasern, Kohlenstoffasern, Glasfasern, silikatische Fasern wie Asbest, Whisker und Holzfasern.

Geeignete Füllstoffe sind Metallpulver, Holzmehl, Glaspulver, Glaskugeln, Halbmetall- und Metalloxide wie zum Beispiel SiO_2 (Aerosile, Quarz), Korund und Titanoxid, Halbmetall- und Metallnitride wie zum Beispiel Siliziumnitrid, Bornitrid und Aluminiumnitrid, Halbmetall- und Metallcarbide (SiC), Metallcarbonate (Dolomit, $CaCO_3$), Metallsulfate (Baryt, Gips), Gesteinsmehle und natürliche oder synthetische Mineralien hauptsächlich aus der Silikatreihe wie zum Beispiel Talk, Wollastonit, Bentonit und andere.

Katalytische Mengen für den Einkomponentenkatalysator bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Menge von 0,001 bis 20 Mol-%, bevorzugter 0,01 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Mol-%, und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomers. Auf Grund der hohen photokatalytischen Aktivität bei Phosphingruppen enthaltenden Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren sind in diesem Fall Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-% ganz besonders bevorzugt.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen die nachfolgenden neuen thermischen und/oder photochemischen Einkomponenten-Katalysatoren:

1. Strahlungsaktivierbare, thermostabile Ruthenium- oder Osmiumverbindungen, die mindestens einen photolabilen an das Ruthenium- oder Osmiumatom gebundenen Liganden besitzen, und deren restliche Koordinationsstellen mit nicht-photolabilen Liganden abgesättigt sind.

Thermostabilität bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die photokatalytisch aktiven Metallverbindungen unter Erwärmen keine aktiven Spezies für die Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation bilden. Der Katalysator kann zum Beispiel bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur wie etwa + 40°C innerhalb von Wochen unter Lichtausschluß keine Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation initiieren. Während dieser Zeit wird nur eine unbedeutende Menge an Monomer (weniger als 0,2 Gew.-%) umgesetzt. Die Thermostabilität kann zum Beispiel bestimmt werden, indem man eine Toluol-Lösung mit 20 Gew.-% Monomer und 0,33 Gew.-% Metallkatalysator bei 50°C 96 Stunden in der Dunkelheit lagert und eine eventuell gebildete Polymermenge, erkennbar am Viskositätsaufbau und durch Ausfällen in einem Fällungsmittel, beispielsweise Ethanol, Filtration und Trocknen quantitativ bestimmbar, nicht mehr als 0,5 Gew.-% und bevorzugt nicht mehr als 0,2 Gew.-% beträgt.

Als Liganden für die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen werden organische oder anorganische Verbindungen, Atome oder Ionen bezeichnet, die an ein Metallzentrum koordiniert sind.

Photolabiler Ligand bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß bei Bestrahlung des Katalysators durch Licht im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich der Ligand vom Katalysator dissoziiert und eine katalytisch aktive Spezies für die Metathesepolymerisation bildet. Erfindungsgemäß bevorzugt sind nicht-ionische photolabile Liganden.

Bei den photolabilen Liganden kann es sich zum Beispiel um Stickstoff (N_2), um unsubstituierte oder mit OH, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_6-C_{12}-Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder kondensierte Arene mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen oder um unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 3 bis 22, bevorzugt 4 bis 16 und besonders 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N; oder um unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische

Nitrile mit 1 bis 22, bevorzugt 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen handeln. Die bevorzugten Substituenten sind Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor und Brom. Die Arene und Heteroarene sind bevorzugt mit ein oder zwei Resten substituiert und besonders bevorzugt unsubstituiert. Unter den Heteroarenen sind die elektronenreichen Heteroarene bevorzugt. Die Arene und Heteroarene können sowohl π- als auch σ-gebunden sein; im letzten Fall handelt es sich dann um die entsprechenden Aryl- und Heteroarylreste. Das Aryl enthält bevorzugt 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atome. Das Heteroaryl enthält bevorzugt 4 bis 16 C-Atome.

Einige Beispiele für Arene und Heteroarene sind Benzol, p-Cumen, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Fluoranthren, Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, γ-Pyran, γ-Thiopyran, Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Cumaron, Thionaphthen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Chromen, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Triazine, Thianthren und Purin. Bevorzugte Arene und Heteroarene sind Benzol, Naphthalin, Thiophen und Benzthiophen. Ganz besonders bevorzugt ist das Aren Benzol und das Heteroaren Thiophen.

Die Nitrile können zum Beispiel mit Methoxy, Ethoxy, Fluor oder Chlor substituiert sein; bevorzugt sind die Nitrile unsubstituiert. Die Alkylnitrile sind bevorzugt linear. Einige Beispiele für Nitrile sind Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Pentylnitril, Hexylnitril, Cyclopentyl- und Cyclohexylnitril, Benzonitril, Methylbenzonitril, Benzylnitril und Naphthylnitril. Bei den Nitrilen handelt es sich bevorzugt um lineare C_1-C_4-Alkylnitrile oder Benzonitril. Von den Alkylnitrilen ist Acetonitril besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Untergruppe handelt es sich bei den photolabilen Liganden um N_2, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1-C_4-Alkyl substituiertes Benzol, Thiophen, Benzonitril oder Acetonitril.

Nicht-photolabiler Ligand (auch als stark koordinierender Ligand bezeichnet) bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß der Ligand bei Bestrahlung des Katalysators im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich nicht oder nur in unwesentlichem Ausmaß vom Katalysator dissoziiert.

Bei den nicht-photolabilen Liganden kann es sich zum Beispiel um die Heteroatome O, S

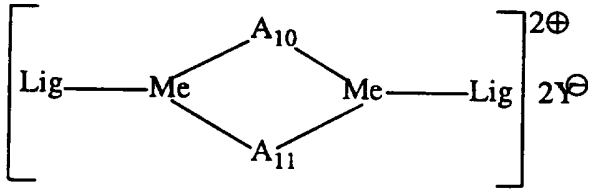
oder N enthaltende und solvatisierende anorganische und organische Verbindungen, die häufig auch als Lösungsmittel verwendet werden, oder um unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, $(C_1$-C_4-Alkyl$)_3Si$ oder $(C_1$-C_4-Alkyl$)_3SiO$- substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl handeln. Beispiele für solche Verbindungen sind H_2O, H_2S, NH_3; gegebenenfalls halogenierte, besonders fluorierte oder chlorierte aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole oder Merkaptane mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, aromatische Alkohole oder Thiole mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, araliphatische Alkohole oder Thiole mit 7 bis 18, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen; aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Ketone, Aldehyde, Carbonsäureester, Lactone, gegebenenfalls N-C_1-C_4-mono- oder -dialkylierte Carbonsäureamide mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 12 und besonders 2 bis 6 C-Atomen, und gegebenenfalls N-C_1-C_4-alkylierte Lactame; aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen; und gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienyle wie zum Beispiel Cyclopentadienyl, Indenyl, ein- oder mehrfach methylierte oder trimethylsilylierte Cyclopentadienyle oder Indenyle.

Beispiele für solche nicht-photolabilen Liganden sind Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol, 1,1,1-Trifluorethanol, Bistrifluormethylmethanol, Tristrifluormethylmethanol, Pentanol, Hexanol, Methyl- oder Ethylmerkaptan, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclohexylmerkaptan, Phenol, Methylphenol, Fluorphenol, Phenylmerkaptan, Benzylmerkaptan, Benzylalkohol, Diethylether, Dimethylether, Diisopropylether, Di-n- oder Di-t-butylether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan, Diethylthioether, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Tetra- und Pentamethylensulfoxid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Tetra- und Pentamethylensulfon, Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Phenylmethylketon, Methylisobutylketon, Benzylmethylketon, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Trifluoracetaldehyd, Benzaldehyd, Essigsäureethylester, Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon, Indenyl, Cyclopentadienyl, Methyl- oder Dimethyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl und Trimethylsilylcyclopentadienyl.

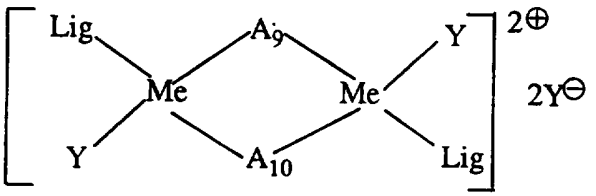
Die primären Amine können der Formel $R_{25}NH_2$, die sekundären Amine der Formel $R_{25}R_{26}NH$ und die tertiären Amine der Formel $R_{25}R_{26}R_{27}N$ entsprechen, worin R_{25} C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy sub-

stituiertes C_6-C_{18}-Aryl oder C_7-C_{12}-Aralkyl darstellt, R_{26} unabhängig die Bedeutung von R_{25} hat oder R_{25} und R_{26} gemeinsam Tetramethylen, Pentamethylen, 3-Oxa-1,5-pentylen oder $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})-CH_2-CH_2-$ bedeuten, R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander die zuvor angegebenen Bedeutungen haben und R_{27} unabhängig die Bedeutung von R_{25} hat. Das Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Das Aryl enthält bevorzugt 6 bis 12 C-Atome und das Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 9 C-Atome. Beispiele für Amine sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Ethyl-, Diethyl-, Triethyl-, Methyl-ethyl-, Dimethyl-ethyl, n-Propyl-, Di-n-propyl-, Tri-n-butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- und Benzylamin, sowie Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin und N-Methylmorpholin.
In einer bevorzugten Untergruppe handelt es sich bei den nicht-photolabilen Liganden um H_2O, NH_3 und unsubstituierte oder teilweise oder vollständig fluorierte C_1-C_4-Alkanole. Ganz besonders bevorzugt sind H_2O, NH_3, Cyclopentadienyl, Methanol und Ethanol.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen kann es sich um ein- oder mehrkernige, zum Beispiel solche mit zwei oder drei Metallzentren handeln. Die Metallatome können hierbei über eine Brückengruppe oder Metall-Metall-Bindungen verbunden sein. Unter den Verbindungen mit mehr Metallzentren sind solche der Formel VIIIa oder VIIIb



(VIIIa)



(VIIIb)

bevorzugt, worin Lig für einen photolabilen Liganden und Me für Ru oder Os stehen, A_9, A_{10} und A_{11} eine bivalente Brückengruppe darstellen, und $Y^{\ominus}$ ein einwertiges nicht koordinierendes Anion bedeutet. Die Brückengruppe ist bevorzugt ionisch und besonders bevorzugt ein Halogenid, ganz besonders bevorzugt Chlorid, Bromid oder Iodid. Bei dem photolabilen Liganden handelt es sich bevorzugt um gleiche oder verschiedene Arene und $Y^{\ominus}$ kann die nachfolgend aufgeführten Anionen und ganz besonders Chlorid, Bromid oder Iodid darstellen. Ein Beispiel für solche Komplexe ist $[C_6H_6Ru(Cl)_3RuC_6H_6]Cl$.
Bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren entsprechen der Formel IX

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

worin

Me Ruthenium oder Osmium;

n 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8;

L_1 einen photolabilen Liganden;

L_2, L_3, L_4, L_5 und L_6 unabhängig voneinander einen nicht-photolabilen oder einen photolabilen Liganden;

m 1, 2, 3, 4, 5, oder 6;

o, p, q, r, und s unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6 und z_7 unabhängig voneinander -4, -3, -2, -1, 0, +1 oder +2; und

L_7 ein nicht koordinierendes Kation oder Anion bedeuten;

wobei die Summe von m + o + p + q + r + s eine ganze Zahl von 2 bis 6 und t den Quotienten aus $(n + m \cdot z_1 + o \cdot z_2 + p \cdot z_3 + q \cdot z_4 + r \cdot z_5 + s \cdot z_6)/z_7$ bedeutet.

In der Formel IX steht L_7 bevorzugt für Halogen (zum Beispiel Cl, Br und I), das Anion einer Sauerstoffsäure, BF_4, PF_6, SiF_6 oder AsF_6.

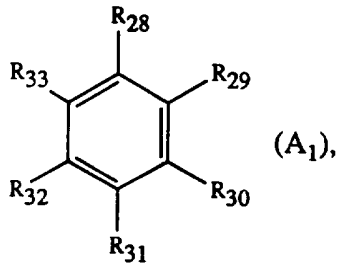
Bei den Anionen von Sauerstoffsäuren kann es sich zum Beispiel um Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer C_1-C_8-Carbonsäure wie zum Beispiel Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, Sulfonate wie zum Beispiel Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Butylsulfonat, Trifluormethylsulfonat (Triflat), gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen, besonders Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat, wie zum Beispiel Tosylat, Mesylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxyphenylsulfonat, Pentafluorphenylsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylsulfonat, und Phosphonate wie zum Beispiel Methylphosphonat, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Butylphosphonat, Phenylphosphonat, p-Methylphenylphosphonat oder Benzylphosphonat handeln.

Vorzugsweise steht in der Formel IX Me für Ruthenium, besonders für Ru^{2+}.

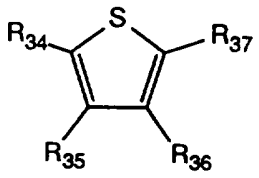
Eine besonders hervorzuhebende Gruppe von Verbindungen der Formel IX ist jene, worin die Liganden L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 und L_6 unabhängig voneinander unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Nitrile mit 1 bis 22 C-Atomen oder C_6-C_{18}-Aryl

bedeuten; oder L_1, L_2 und L_3 gemeinsam unsubstituierte oder mit -OH, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_6-C_{12}-Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder kondensierte Arene mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen oder unsubstituierte oder mit -OH, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 4 bis 22 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N darstellen, und L_4, L_5 und L_6 gemeinsam die gleiche Bedeutung haben, oder einzeln unabhängig voneinander N_2 oder besagtes Nitril oder besagtes C_6-C_{18}-Aryl darstellen.

Eine bevorzugte Untergruppe der obigen Verbindungen der Formel IX sind solche, worin die Liganden L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 und L_6 unabhängig voneinander N_2, C_1-C_{20}-Alkylnitril, C_6-C_{12}-Arylnitril, C_7-C_{12}-Aralkylnitril, C_6-C_{12}-Aryl oder L_1, L_2 und L_3 je gemeinsam die Gruppen A_1 oder A_2 bedeuten



(A_1),



(A_2);

worin

R_{28}, R_{29}, R_{30}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}, R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Alkoxy, Aryl oder $SiR_{38}R_{39}R_{40}$, wobei bei den Gruppen A_1 und A_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring, dessen Heteroatome aus Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählt sind, ankondensiert sein kann, bedeuten; und R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, vorzugsweise C_1-C_8-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, und
L_4, L_5 und L_6 ebenfalls gemeinsam diese Bedeutung haben oder je einzeln N_2, besagte Nitrile oder besagtes C_6-C_{12}-Aryl darstellen, oder ein Aren oder Heteroaren bedeuten.

Aus dieser hervorzuhebenden Gruppe von Verbindungen der Formel IX sind diejenigen bevorzugt, worin

L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 und L_6 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkylnitril, C_6-C_{12}-Arylnitril oder L_1, L_2 und L_3 je gemeinsam die Gruppen A_1 oder A_2 bedeuten und L_4, L_5 und L_6 ebenfalls gemeinsam diese Bedeutung haben oder je einzeln N_2, besagte Nitrile oder besagtes Aren oder Heteroaren der Formeln A_1 und A_2 darstellen, worin R_{28}, R_{29}, R_{30}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}, R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, $SiR_{38}R_{39}R_{40}$ oder Phenyl stehen, wobei bei den Gruppen A_1 und A_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen ein Benzolring ankondensiert sein kann, und R_{38}, R_{39} und R_{40} Methyl, Ethyl oder Phenyl sind.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht der verwendete Katalysator der Formel IX, worin
L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 und L_6 unabhängig voneinander Methylnitril, Ethylnitril oder Phenylnitril, oder L_1, L_2 und L_3 je gemeinsam die Gruppen A_1 oder A_2 bedeuten und L_4, L_5 und L_6 ebenfalls gemeinsam diese Bedeutung haben oder je einzeln besagte Nitrile darstellen, worin R_{28}, R_{29}, R_{30}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}, R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Phenyl stehen, wobei bei den Gruppen A_1 und A_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen ein Benzolring ankondensiert sein kann.

Eine andere besonders bevorzugte Untergruppe der Verbindungen der Formel IX sind solche, worin L_1, L_2 und L_3 gemeinsam unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_6-C_{12}-Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder kondensierte Arene mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen oder unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 4 bis 22, bevorzugt 4 bis 16 und besonders 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N darstellen, und L_4, L_5 und L_6 einen nicht-photolabilen Liganden bedeuten, wobei die vorherigen Bevorzugungen auch hier gelten.

L_1, L_2 und L_3 stellen in dieser Untergruppe bevorzugt Benzol oder Naphthalin dar, und der nicht-photolabile Ligand bedeutet bevorzugt H_2O, NH_3, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes C_1-C_4-Alkanol oder -Alkanthiol, aliphatische Ether, Thioether, Sulfoxide oder Sulfone mit 2 bis 8 C-Atomen, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon.

In einer weiteren bevorzugten Untergruppe von Verbindungen der Formel X handelt es sich um Ruthenium- und Osmiumverbindungen der Formel X

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

worin L_1 ein photolabiler Ligand und L_8 ein nicht-photolabiler Ligand sind, Me Ru oder Os bedeutet, Y_1 ein nicht koordinierendes Anion darstellt und x für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Für die photolabilen Liganden, nicht-photolabilen Liganden, Me und Y_1 gelten die vorher aufgeführten Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist L_1 N_2 oder ein Nitril wie zum Beispiel C_1-C_4-Alkylnitril (Acetonitril), Benzonitril oder Benzylnitril, L_8 NH_3 oder ein Amin mit 1 bis 12 C-Atomen, Y_1 ein nicht koordinierendes Anion und x die Zahl 1 oder 2.

Für die vorliegende Erfindung besonders geeignete Katalysatoren sind (tos bedeutet Tosylat und tis bedeutet 2,4,6-Triisopropylphenylsulfonat): $Ru(CH_3CN)_6(tos)_2$, $Ru(CH_3CH_2CN)_6(tos)_2$, $Ru(CH_3CN)_6(CF_3SO_3)_2$, $Ru(CH_3CH_2CN)_6(CF_3SO_3)_2$, $Ru(C_6H_6)_2(tos)_2$, $[Ru(C_6H_6)(C_6H_5OCH_3)](BF_4)_2$, $[Ru(C_6H_6)(C_6H_5$i-propyl$)](BF_4)_2$, $[Ru(C_6H_6)$(1,3,5-trimethylphenol$)](BF_4)_2$, $[Ru(C_6H_6)$(hexamethylbenzol$)](BF_4)_2$, $[Ru(C_6H_6)$(biphenyl$)](BF_4)_2$, $[Ru(C_6H_6)$(chrysen$)](BF_4)_2$, $[Ru(C_6H_6)$(naphtalin$)](BF_4)_2$, [Ru(cyclopentadienyl)(4-methylcumyl)]PF_6, $[Ru(cyanophenyl)_6](tos)_2$, $[Ru(cyanophenyl)_6](CF_3SO_3)_2$, $[Ru(C_6H_6)(tetramethylthiophen)_3](tos)_2$, $[Ru(C_6H_6)(CH_3CN)_3](tos)_2$, $[Ru(C_6H_6)(tetramethylthiophen)_3](CF_3SO_3)_2$, $[Ru(C_6H_6)(CH_3CN)_3](CF_3SO_3)_2$, $[Ru(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tos)_2$, $[Ru(C_6H_6)(CH_3OH)_3](tis)_2$, $[Os(NH_3)_5N_2](PF_6)_2$, $[Ru(NH_3)_5N_2](PF_6)_2$, $[Ru(NH_3)_5(CH_3CN)]BF_4$, $[Ru(C_6H_6(NH_3)_3](tis)_2$, $[Ru(C_6H_6$(Tetrahydrothiophen$)_3](CF_3SO_3)_2$, $[Ru((CH_3)_2S)_3C_6H_6](tos)_2$, $[Ru$(Dimethylsulfoxid$)_3C_6H_6](PF_6)_2$, $[Ru$(Dimethylformamid$)_3C_6H_6](PF_6)_2$, $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$ und $[Os(C_6H_6)Cl_2]_2$.

Erfindungsgemäß zu verwendende Ruthenium- und Osmium-Katalysatoren sind entweder bekannt und teilweise im Handel erhältlich oder analog bekannter Verfahren herstellbar. Derartige Katalysatoren und ihre Herstellung werden beispielsweise in Gilkerson, W.R., Jackson, M.D., J. Am. Chem. Soc. 101:4096-411 (1979), Bennett, M.A., Matheson, T.W., J. Organomet. Chem. 175:87-93 (1979), Moorehouse, S., Wilkinson, G., J. Chem. Soc.; Dalton Trans., 2187-2190 (1974) und Luo, S., Rauchfuss, T.B., Wilson, S.R., J. Am. Chem. Soc. 114:8515-8520 (1992) beschrieben.

2. Thermisch oder mit Strahlung aktivierbare thermostabile Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindungen, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstitu-

ierte Methylgruppen am Metall gebunden haben, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält.

Die übrigen Valenzen des Molybdän- und Wolframs sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate). Thermostabilität ist vorn erläutert worden. Bei Temperaturen über 50°C, zum Beispiel 60 bis 300°C, werden diese Molybdän- und Wolframverbindungen auch thermisch aktiviert.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän- und Wolframverbindungen kann es sich um solche handeln, die ein Metallatom oder zwei über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung verbundene Metallatome enthalten. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis sechsmal und insbesondere bevorzugt zwei- bis viermal als Ligand gebunden. Dieser Ligand entspricht bevorzugt der Formel XI,

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

worin R H, $-CF_3$, $-SiR_{38}R_{39}R_{40}$, $-CR_{41}R_{42}R_{43}$, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_6-C_{16}-Aryl oder C_4-C_{15}-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt; und
R_{41}, R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander C_1-C_{10}- Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1-C_{10}-Alkoxy substituiert ist, oder R_{41} und R_{42} diese Bedeutung haben und R_{43} C_6-C_{10}-Aryl oder C_4-C_9-Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiert ist; und
R_{38}, R_{39} und R_{40} die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bedeuten R_{38} bis R_{43} Alkyl, so kann dieses linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bedeuten R_{38} bis R_{43} Aryl, so handelt es sich bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl.

Bedeutet R in Formel XI Aryl, so handelt es sich bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl. Bedeutet R in Formel XI Heteroaryl, so handelt es sich bevorzugt um Pyridinyl, Furanyl, Thiophenyl oder Pyrrolyl.

Bevorzugte Substituenten für R_{38} bis R_{43} sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl,

Methoxy und Ethoxy. Beispiele für die Reste R_{38} bis R_{43} sind zuvor unter den Verbindungen der Formel I angegeben worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet die Gruppe R in Formel XI H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2C_6H_5$, unsubstituiertes oder mit Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, $-CF_3$ oder $-Si(CH_3)_3$.

Die übrigen Valenzen der Mo(VI)- und W(VI)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen Liganden aus der Gruppe =O, =N-R_{44}, sekundäre Amine mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Cyclopentadienyl, überbrücktes Biscyclopentadienyl, tridentate monoanionische Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen abgesättigt, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl-, C_1-C_6-Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet.

Sekundäre Amine sind bevorzugt solche der Formel $R_{46}R_{47}N$-, worin R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl; C_5- oder C_6-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy, oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder (C_1-C_6-alkyl)$_3$Si; oder R_{46} und R_{47} zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentan-1,5-diyl bedeuten. Das Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Einige Beispiele sind Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-i-propyl-, Di-n-butyl-, Methyl-ethyl-, Dibenzyl-, Benzyl-methyl-, Diphenyl-, Phenyl-methylamino und Di(trimethylsilyl)amino.

Halogen als Ligand oder Substituent ist bevorzugt F oder Cl und besonders bevorzugt Cl.

Das Cyclopentadienyl kann unsubstituiert oder mit ein bis fünf C_1-C_4-Alkyl, besonders Methyl, oder -Si(C_1-C_4-Alkyl), besonders -Si(CH_3)$_3$ substituiert sein. Überbrückte Cyclopentadienyle sind besonders solche der Formel R_{48}-A-R_{48}, worin R_{48} unsubstituiertes oder mit ein bis fünf C_1-C_4-Alkyl, besonders Methyl, oder -Si(C_1-C_4-Alkyl), besonders -Si(CH_3)$_3$ substituiertes Cyclopentadienyl darstellt und A für -CH_2-, -CH_2-CH_2-, -Si(CH_3)$_2$-, -Si(CH_3)$_2$-Si(CH_3)$_2$- oder -Si(CH_3)$_2$-O-Si(CH_3)$_2$- steht.

Bei Ethern als Neutralliganden kann es sich um Dialkylether mit 2 bis 8 C-Atomen oder cyclische Ether mit 5 oder 6 Ringgliedern handeln. Einige Beispiele sind Diethylether, Methylethylether, Diethylether, Di-n-propylether, Di-i-propylether, Di-n-butylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydroforan und Dioxan.

Bei Nitrilen als Neutralliganden kann es sich um aliphatische oder aromatische Nitrile mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen handeln. Einige Beispiele sind Acetonitril, Propionitril, Butylnitril, Benzonitril und Benzylnitril.

Bei tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden kann es sich um solche mit 3 bis 24, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen handeln. Einige Beispiele sind Trimethylamin und -phosphin, Triethylamin und -phosphin, Tri-n-propylamin und -phosphin, Tri-n-butylamin und -phosphin, Triphenylamin und -phosphin, Tricyclohexylamin und -phosphin, Phenyldimethylamin und -phosphin, Benzyldimethylamin und -phosphin, 3,5-Dimethylphenyl-dimethylamin und -phosphin.

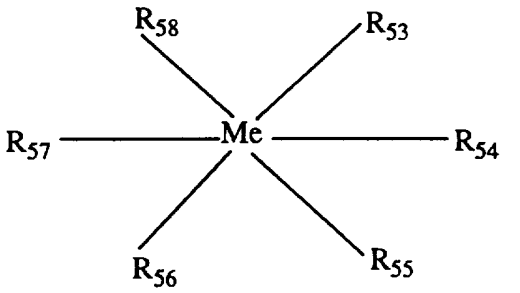
Bei den tridentaten monoanionischen Liganden kann es sich zum Beispiel um Hydro(trispyrazol-1-yl)borate oder Alkyl(trispyrazol-1-yl)borate, die unsubstituiert oder mit ein bis drei C_1-C_4-Alkyl substituiert sind [siehe Trofimenko, S., Chem. Rev., 93:943-980 (1993)], oder um $[C_5(R'_5)Co(R_{50}R_{51}P{=}O)_3]^{\ominus}$, worin R' H oder Methyl und R_{50} sowie R_{51} unabhängig voneinander C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Phenyl bedeuten [siehe Kläui, W., Angew. Chem. 102:661-670 (1990)], handeln.

Bei Halogen als Substituent für die Reste R_{44} und R_{45} handelt es sich bevorzugt um Fluor und besonders bevorzugt um Chlor. Die Substituenten Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy im Alkoxymethyl oder -ethyl enthalten bevorzugt 1 bis 4 und besonders 1 oder 2 C-Atome. Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy.

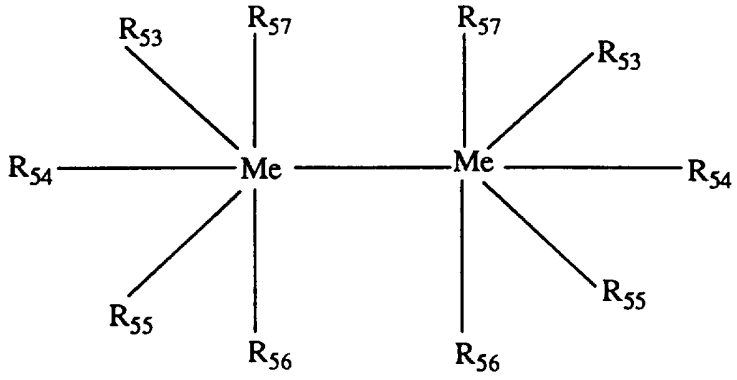
R_{44} und R_{45} enthalten als Alkyl bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8, und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Bevorzugt handelt es sich um verzweigtes Alkyl. Einige Beispiele für R_{44} sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy, n-, i- und t-Butyloxy, Hexafluor-i-propyloxy und Hexa- sowie Perfluorbutyloxy.

Einige Beispiele für substituiertes Phenyl und Benzyl für R_{44} und R_{45} sind p-Methylphenyl oder Benzyl, p-Fluor- oder p-Chlorphenyl oder -benzyl, p-Ethylphenyl oder -benzyl, p-n- oder i-Propylphenyl oder -benzyl, p-i-Butylphenyl oder -benzyl, 3-Methylphenyl oder -benzyl, 3-i-Propylphenyl oder -benzyl, 2,6-Dimethylphenyl oder -benzyl, 2,6-Di-i-propylphenyl oder -benzyl, 2,6-Di-n- oder -t-butylphenyl und -benzyl. R_{45} steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl.

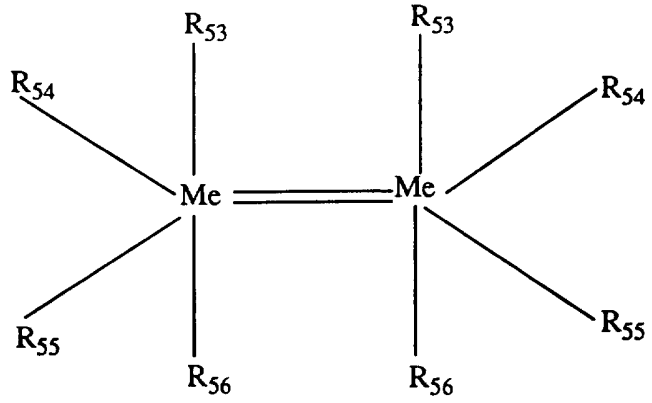
In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Molybdän- und Wolframverbindungen besonders einer der Formeln XII bis XIIc



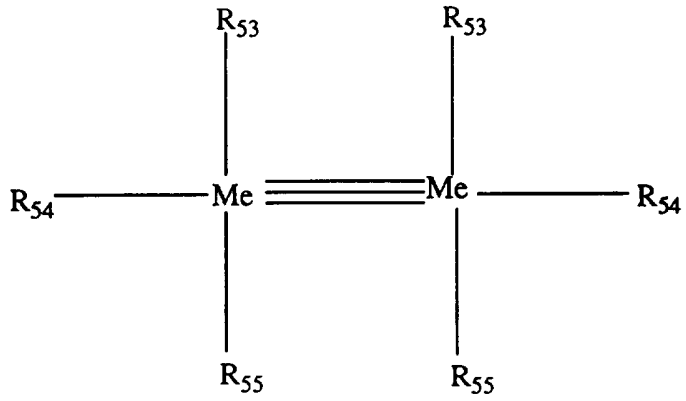
(XII),



(XIIa),



(XIIb),



(XIIc),

worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht;

mindestens zwei, bevorzugt 2 bis 4, der Reste R_{53} bis R_{58} einen Rest $-CH_2-R$ der Formel XI bedeuten, worin R die oben angegebenen Bedeutungen hat;

je zwei der übrigen Reste von R_{53} bis R_{58} =O oder =N-R_{44} bedeuten, und R_{44} die oben angegebenen Bedeutungen hat; und/oder

die übrigen Reste von R_{53} bis R_{58} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$- oder $R_{45}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin R_{45} die oben angegebenen Bedeutungen hat. Für die Reste R, R_{44} und R_{45} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel XII verwendet, worin

a) R_{53} bis R_{58} einen Rest der Formel XI $-CH_2-R$ bedeuten, oder

b) R_{53} und R_{54} einen Rest der Formel XI $-CH_2-R$ darstellen, R_{55} und R_{56} zusammen den Rest =N-R_{44} bedeuten, und R_{57} und R_{58} zusammen unabhängig voneinander R_{45}-O- oder

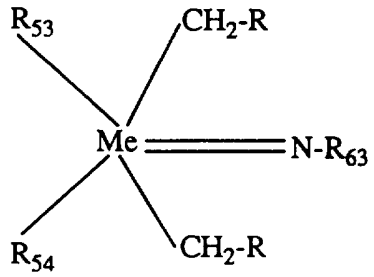
Halogen darstellen, oder

c) R_{53} und R_{54} zusammen und R_{55} und R_{56} zusammen den Rest =N-R_{44} bedeuten, und R_{57} und R_{58} einen Rest der Formel XI -CH_2-R darstellen,

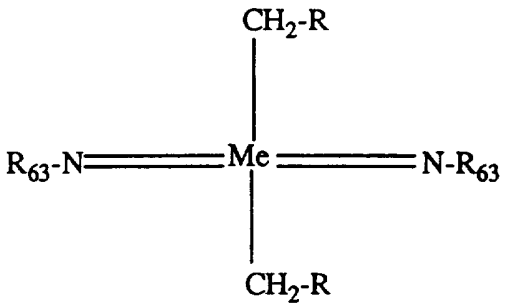
wobei R, R_{44} und R_{45} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R, R_{44} und R_{45} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

Unter den Verbindungen der Formel XIIc sind besonders jene bevorzugt, worin R_{53}, R_{54} und R_{55} einen Rest der Formel XI darstellen, wobei es sich bei dem Rest der Formel XI besonders bevorzugt um -CH_2-Si(C_1-C_4-Alkyl)$_3$ handelt.

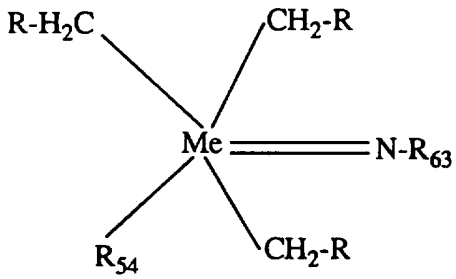
Ganz besonders bevorzugt werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formeln XIII, XIIIa oder XIIIb verwendet,



(XIII),



(XIIIa),



(XIIIb),

worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,
R H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2-C_6H_5$, $-C_6H_5$ oder $-Si(C_1-C_4-Alkyl)_3$ darstellt,
R_{63} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,
R_{53} unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy darstellt, und
R_{54} die gleiche Bedeutung wie R_{53} hat oder für F, Cl oder Br steht. R_{53} stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpopyloxy und Nonafluorpropyloxy. Bei R_{54} handelt es sich bevorzugt um Cl.

Einige Beispiele für Molybdän- und Wolframverbindungen sind:
$W(=N-C_6H_5)(OC(CH_3)_3)(Cl)[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Mo{\equiv}Mo[CH_2Si(CH_3)_3]_3$,
$W(=N-C_6H_5)(OC(CF_3)_2CH_3)_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $W(=NC_6H_5)[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}dimethylC_6H_5)_2[(CH_2-C_6H_5)]_2$, $W[2,6-(CH_3)_2C_6H_3N]_2(CH_2-C_6H_5)_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)_2[(CH_2-C_6H_5)]_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)_2[(CH_2C(CH_3)_2-C_6H_5)]_2$ und
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}dimethylC_6H_3)_2(CH_3)_2$(Tetrahydrofuran).

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden mittels Grignardreaktionen herstellbar [siehe zum Beispiel Huq, F., Mowat, W., Shortland, A., Skapski, A.C., Wilkinson, G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1079-1080 (1971) oder Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

3. Thermostabile Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindungen, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind. Diese Einkomponentenkatalysatoren sind besonders photokatalytisch aktiv.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)-, Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen handelt es sich um solche, die ein Metallatom enthalten. Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)verbindungen kann es sich um solche handeln, die ein Metallatom oder zwei über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung verbundene Metallatome enthalten. Die übrigen Valenzen des Titans, Niobs, Tantals, Molybdäns und Wolframs sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden ab-

gesättigt, wobei die Definition der Thermostabilität eingangs gegeben wurde. Bei dem an das Metallatom gebundenen Halogen handelt es sich bevorzugt um F, Cl, Br und I, bevorzugter um F, Cl und Br und besonders bevorzugt um F oder Cl. Der Silylmethylligand entspricht bevorzugt der Formel XIV,

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

worin
R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_{18}-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten.

Bedeuten R_{38} bis R_{40} Alkyl, so kann dieses linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugtes Alkyl ist Methyl und Ethyl.

Bevorzugte Substituenten für R_{38} bis R_{40} als Phenyl und Benzyl sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in der Gruppe der Formel XIV R_{38} bis R_{40} C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl.

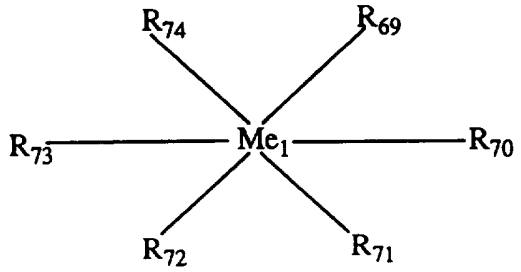
Einige Beispiele für die Gruppe der Formel XIV sind $-CH_2-Si(CH_3)_3$, $-CH_2-Si(C_2H_5)_3$, $-CH_2-Si(n-C_3H_7)_3$, $-CH_2-Si(n-C_4H_9)_3$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(n-C_4H_9)$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(t-C_4H_9)$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(C_2H_5)$, $-CH_2-Si(CH_3)_2[C(CH_3)_2CH(CH_3)_2]$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(n-C_{12}H_{25})$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(n-C_{18}H_{37})$, $-CH_2-Si(C_6H_5)_3$, $-CH_2-Si(CH_2-C_6H_5)_3$, $-CH_2-Si(C_6H_5)(CH_3)_2$ und $-CH_2-Si(CH_2-C_6H_5)(CH_3)_2$. Ganz besonders bevorzugt ist $-CH_2-Si(CH_3)_3$.

Die übrigen Valenzen der Ti(IV), Nb(V)-, Ta(V)-, Mo(VI)- und W(VI)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen neutralen Liganden abgesättigt, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus =O, =N-R_{44}, sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, gegebenenfalls substituiertem Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder

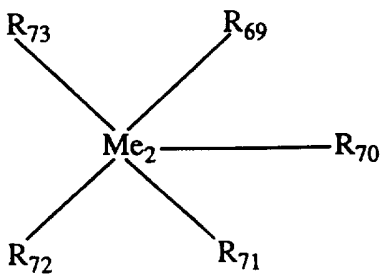
mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl-, C_1-C_6-Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, mit der Massgabe, dass im Fall der Titanverbindungen der Ligand nicht =O oder =N-R_{44} ist.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von R_{44} und R_{45}, von sekundären Aminen, von Halogen als weiterem Liganden an den Metallatomen oder als Substituent, von Cyclopentadienyl, Ethern, Nitrilen, tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden und von tridentaten monoanionischen Liganden sind zuvor angegeben worden. Ebenfalls zuvor angegeben worden sind die Bedeutungen und Bevorzugungen von Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy als Substituenten im Alkoxymethyl oder -ethyl.

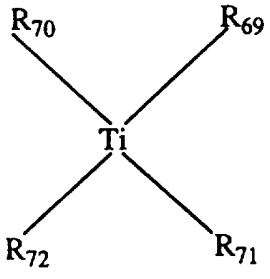
In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Metallverbindungen besonders den Formeln XV, XVa oder XVb,



(XV),



(XVa),



(XVb),

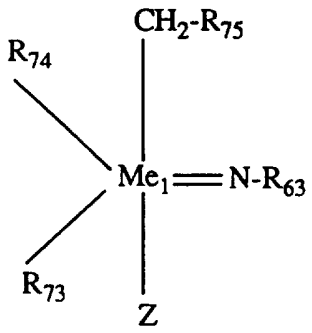
worin
Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;
Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;
einer der Reste R_{69} bis R_{74} einen Rest $-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40}$ der Formel XIV bedeutet;
wenigstens einer der Reste R_{69} bis R_{74} F, Cl oder Br darstellt;
R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten;
in Formel XV zwei oder jeweils zwei und in Formel XVa zwei der übrigen Reste von R_{69} bis R_{74} je zusammen =O oder =N-R_{44} bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt, und
die übrigen Reste Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$- oder $R_{45}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; oder
in den Formeln XV, XVa und XVb die übrigen Reste unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$- oder $R_{45}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxy-

methyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

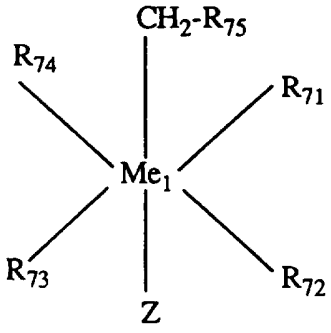
Für die Reste R_{69} bis R_{74} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemässen Verfahren Metallverbindungen der Formeln XV, XVa oder XVb verwendet, worin
R_{69} einen Rest der Formel XIV $-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40}$ und R_{70} F, Cl oder Br darstellen; und
(a) in Formel XV R_{71} und R_{72} sowie R_{73} und R_{74} jeweils zusammen den Rest $=N-R_{44}$ bedeuten, oder R_{71} und R_{72} zusammen den Rest $=N-R_{44}$ bedeuten, und R_{73} und R_{74} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen darstellen, oder
b) in Formel XVa R_{71} und R_{72} zusammen den Rest $=N-R_{44}$ bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen bedeuten, oder in Formel XVa R_{71}, R_{72} und R_{73} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen bedeuten, oder
c) in Formel XVb R_{71} und R_{72} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen bedeuten,
wobei R_{38} bis R_{44} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R_{38}, R_{39}, R_{40}, R_{44} und R_{45} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

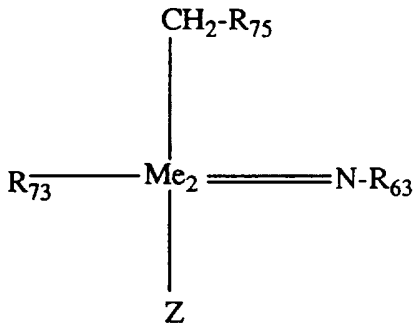
Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Metallverbindungen der Formeln XVI, XVIa, XVIb, XVIc oder XVId verwendet,



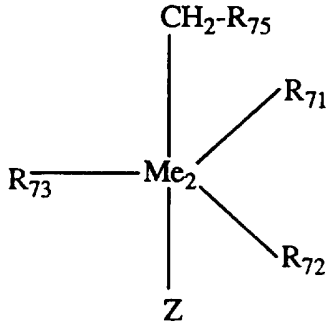
(XVI),



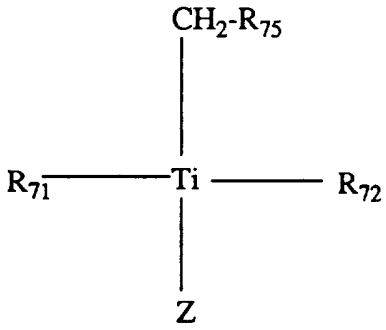
(XVIa),



(XVIb),



(XVIc),



(XVId),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

R_{75} -Si(C_1-C_4-Alkyl)$_3$ darstellt;

Z für Cl oder Br steht;

R_{63} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

(a) R_{73} und R_{74} in Formel XVI zusammen die Gruppe =NR_{63} oder einzeln unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen;

(b) R_{71}, R_{72}, R_{73} und R_{74} in Formel XVIa unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten;

(c) R_{73} in Formel XVIb F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes

Cyclopentadienyl darstellt;
(d) R_{71}, R_{72} und R_{73} in Formel XVIc unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und
(e) R_{71} und R_{72} in Formel XVId unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen. Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpopyloxy und Nonafluorpropyloxy. Bei dem Phenyloxyrest handelt es sich besonders um in den 2,6-Stellungen mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyloxy, zum Beispiel 2,6-Dimethylphenyloxy. Beispiele für substituierte Cyclopentadienylreste sind Mono- bis Pentamethylcyclopentadienyl und Trimethylsilylcyclopentadienyl. R_{63} stellt bevorzugt Phenyl oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl dar, besonders Phenyl, 3,5-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,5-Diethyl- und 2,6-Diethylphenyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen im erfindungsgemässen Verfahren sind solche der Formeln XVII, XVIIa, XVIIb, XVIIc und XVIId

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

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

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

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

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

worin
Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;
Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;
X_a für F oder Cl steht;
R_{63} Phenyl oder mit 1 oder 2 C_1-C_4-Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeutet;

R_{62} verzweigtes gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit Fluor substituiertes C_3- oder C_4-Alkyl oder Phenyloxy oder mit 1 bis 3 Methyl- oder Ethylgruppen substituiertes Phenyloxy darstellt;

R_{72} und R_{73} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{62}O$- bedeuten; und

R_{71} unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{72}O$- darstellt.

Einige Beispiele für Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl und Me bedeutet Nb(V) oder 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-Dimethyl-C_6H_5O)$CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
(2,6-Dimethyl-$C_6H_5O)_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, (2,6-Dimethyl-$C_6H_5O)Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2Br$,
$[(CH_3)_3CO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $[(CF_3)_2(CH_3)CO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me(=N\text{-}C_6H_5)[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Cp_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
$Me(=N\text{-}C_6H_5)[OCH(CF_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Ta[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-diisopropyl}C_6H_3)[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-diisopropyl}C_6H_3)[(CH_3)_2CHO][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-dimethyl}C_6H_3)$(2,6-Dimethyl-$C_6H_5O)[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me(=N\text{-}2,6\text{-dimethyl}C_6H_3)((CF_3)_2CHO)[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(=N\text{-}2,6\text{-dimethyl}C_6H_3)CpMe[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $(C_6H_5O)_2CpMe[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(=N\text{-}3,5\text{-dimethyl}C_6H_3)Me[2,6\text{-dimethyl}C_6H_3O)][(CH_2Si(CH_3)_3)]Cl$,
$CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Br$, $CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$CpMe[OCH(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Cp_2Me(Methyl)[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Cp_2Me[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $[OCH(CH_3)_2]_2Me[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
Me(2,6-Dimethylphenyloxy)$(CH_3O)_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me[CH_2Si(CH_3)_3][OCH(CH_3)](CF_3O)_2Cl$, $W(=N\text{-}C_6H_5)[(OC(CH_3)_3][CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl_2$,
(2,6-Diisopropylphenyloxy)$_2Me[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$, $Cp_2Me[OC(CH_3)_3][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$CpMe[OC(CH_3)(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Mo_2[(CH_2\text{-}Si(CH_3)_3)(OCH_2C(CH_3)_3)Cl]_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-diisopropyl}C_6H_3)_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$,
$W(=N\text{-}C_6H_5)[(OC(CH_3)_3]_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$, $Mo(=N\text{-}C_6H_5)_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-diisopropyl}C_6H_3)[(OCH_2C(CH_3)_3]_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von gegebenenfalls entsprechend substituierten Metallhalogeniden mittels Grignardreaktionen herstellbar [Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

4. Weitere geeignete photoaktive Einkomponentenkatalysatoren sind Niob(V)- oder Tantal(V)verbindungen, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden haben, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält. Diese Verbindungen sind auch thermische Katalysatoren.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen enthalten ein Metallatom. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis fünfmal und insbesondere bevorzugt zwei- oder dreimal als Ligand gebunden. Dieser Ligand entspricht bevorzugt der Formel XI

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

worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

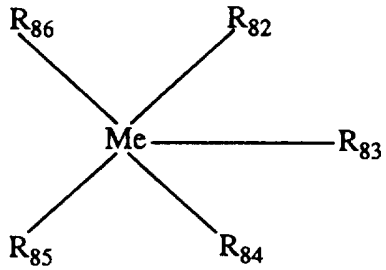
Die übrigen Valenzen des Niob- und Tantalatoms sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate). Die Definition der Thermostabilität wurde eingangs gegeben.

Die übrigen Valenzen der Nb(V)- und Ta(V)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen neutralen Liganden abgesättigt, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus =O, =N-R_{44}, sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, gegebenenfalls substituiertem Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsub-

stituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl-, C_1-C_6-Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von R_{44} und R_{45}, von sekundären Aminen, von Halogen als weiterem Liganden an den Metallatomen oder als Substituent, von Cyclopentadienyl, Ethern, Nitrilen, tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden und von tridentaten monoanionischen Liganden sind zuvor angegeben worden. Ebenfalls zuvor angegeben worden sind die Bedeutungen und Bevorzugungen von Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy als Substituenten im Alkoxymethyl oder -ethyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Niob- und Tantalverbindungen besonders der Formel XVIII,



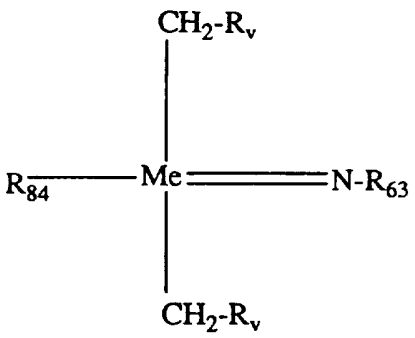
(XVIII),

worin
Me für Nb(V) oder Ta(V) steht,
mindestens zwei, bevorzugt 2 oder 3, der Reste R_{82} bis R_{86} einen Rest -CH_2-R der Formel XI bedeuten, worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat;
zwei der übrigen Reste von R_{82} bis R_{86} zusammen =O oder =N-R_{44} bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy,

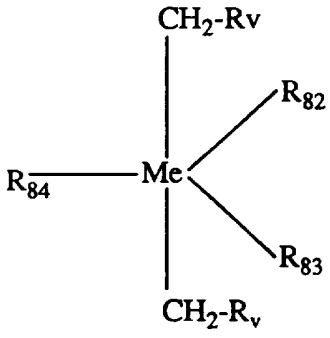
C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)-amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt; und/oder
die übrigen Reste von R_{82} bis R_{86} unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Niob- und Tantalverbindungen der Formel XVIII verwendet, worin
a) R_{82} bis R_{86} je einen Rest der Formel XI -CH_2-R bedeuten, oder
b) R_{82} und R_{83} je einen Rest der Formel XI -CH_2-R darstellen, R_{84} und R_{85} zusammen den Rest =N-R_{44} bedeuten und R_{86} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen darstellt, oder
c) R_{82}, R_{83} und R_{84} je einen Rest der Formel XI -CH_2-R darstellen, und R_{85} und R_{86} zusammen den Rest =N-R_{44} bedeuten, oder
R_{82}, R_{83}, R_{84} und R_{85} einen Rest der Formel XI -CH_2-R darstellen und R_{86} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen bedeutet,
wobei R, R_{44} und R_{45} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R, R_{44} und R_{45} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

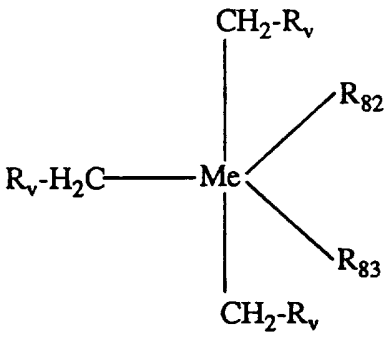
Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Niob- und Tantalverbindungen der Formeln IXX, IXXa oder IXXb verwendet,



(IXX),



(IXXa),



(IXXb),

worin

Me für Nb(V) oder Ta(V) steht,

R_v H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2-C_6H_5$, $-C_6H_5$ oder $-Si(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3$ darstellt,

R_{63} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

R_{84} in Formel IXX die Gruppe $-CH_2-R$ oder F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt;

R_{82}, R_{83} und R_{84} in Formel IXXa unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten; und

R_{82} und R_{83} in Formel IXXb unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen. Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpopyloxy

oder Nonafluorpropyloxy.

Einige Beispiele für Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl und Me bedeutet Nb(V) oder Ta(V)]:
$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_5$, $Cp_2Me[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}dimethylC_6H_3)(CH_3)_3$, $Me(=N\text{-}C_6H_5)[OC(CH_3)_3][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $Me(=N\text{-}C_6H_5)[OCCH_3(CF_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $CpMe[OCCH_3(CF_3)_2]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2Cl$, $Cp_2Me(CH_3)_2[OCH(CH_3)_2]$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}dimethylC_6H_3)[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $Cp_2Me[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH_2C(CH_3)_3]_2$, $Cp_2Me[3,5\text{-}dimethylC_6H_3O)][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $Me(2,6\text{-}Diisopropylphenyloxy)_2(CH_3)_3$, $Cp_2Me(CH_3)_3$, $Me(2,6\text{-}Dimethylphenyloxy)_2(CH_3)_3$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]_2$, $CpMe[OC(CH_3)_3]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$ und $Cp_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3)]_3$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Niob- und Tantalverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den gegebenenfalls substituierten Metallhalogeniden über Grignardreaktionen und/oder Substitutionsreaktionen herstellbar [Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

5. Weitere geeignete photoaktive Einkomponentenkatalysatoren sind Titan(IV)verbindungen, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthalten, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält. Diese Verbindungen sind auch thermische Katalysatoren.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)verbindungen enthalten ein Metallatom. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis viermal und insbesondere bevorzugt zwei- oder dreimal als Ligand gebunden. Dieser Ligand entspricht bevorzugt der Formel XI,

$$-CH_2\text{-}R \qquad (XI),$$

worin R die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

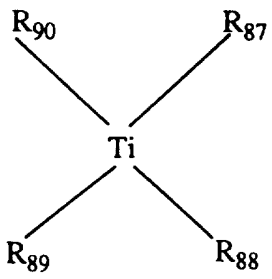
Die übrigen Valenzen des Titanatoms sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden

abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate). Die Definition der Thermostabilität wurde eingangs gegeben.

Die übrigen Valenzen der Ti(IV)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen neutralen Liganden abgesättigt, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, gegebenenfalls substituiertem Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von R_{45}, von sekundären Aminen, von Halogen als weiterem Liganden an den Metallatomen oder als Substituent, von Cyclopentadienyl, Ethern, Nitrilen, tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden und von tridentaten monoanionischen Liganden sind zuvor angegeben worden. Ebenfalls zuvor angegeben worden sind die Bedeutungen und Bevorzugungen von Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy als Substituenten im Alkoxymethyl oder -ethyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Titan(IV)verbindungen besonders der Formel XX,



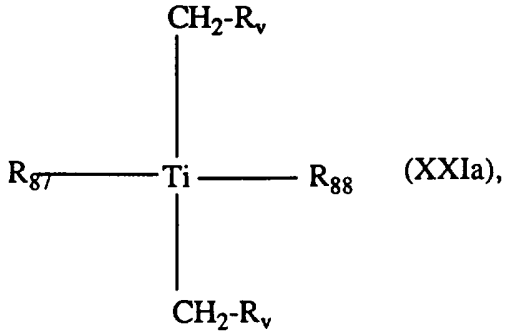
(XX),

worin

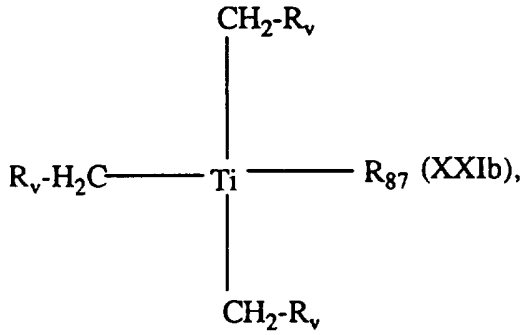
mindestens zwei, bevorzugt 2 oder 3 der Reste R_{87} bis R_{90} einen Rest $-CH_2-R$ der Formel XI bedeuten, worin R die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen hat; und die übrigen Reste R_{87} bis R_{90} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemässen Verfahren Titan(IV)verbindungen der Formel XX verwendet, worin
a) R_{87} bis R_{90} einen Rest der Formel XI $-CH_2-R$ bedeuten, oder
b) R_{87} und R_{88} einen Rest der Formel XI $-CH_2-R$ darstellen, und R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen bedeuten, oder
c) R_{87}, R_{88} und R_{89} einen Rest der Formel XI $-CH_2-R$ darstellen, und R_{90} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{45}-O- oder Halogen bedeutet,
wobei R und R_{45} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R und R_{45} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Titan(IV)verbindungen der Formeln XXIa oder XXIb verwendet,



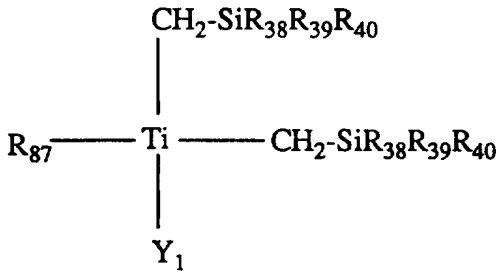
(XXIa),



(XXIb),

worin
R_v H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2-C_6H_5$, $-C_6H_5$ oder $-Si(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3$ darstellt, und
R_{87} und R_{88} unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen. Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpropyloxy und Nonafluorpropyloxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Titan(IV)verbindungen ein an das Titan gebundenes Halogenatom, besonders Cl oder Br, wenn in der Gruppe $-CH_2-R$ der Rest R für $-SiR_{38}R_{39}R_{40}$ steht. Ganz besonders bevorzugt sind dann die Verbindungen der Formel XXII,



(XXII),

worin
Y_1 für F, Cl oder Br steht,
R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_{18}-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten; und
R_{87} die Gruppe $-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40}$, F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt. R_{38}, R_{39} und R_{40} bedeuten bevorzugt C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, und R_{87} stellt bevorzugt Cl, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes C_3- oder C_4-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl dar.

Einige Beispiele für Titan(IV)verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl]: $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4$, $Ti[OCH(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $CpTi[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2Cl$, $CpTi[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $TiCl_2[CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $[OCH(CF_3)_2]Ti[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $CpBrTi[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $CpTi[2,6\text{-dimethylC}_6H_3O)][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $Ti[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $ClTi[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $CpTi[OCH(CF_3)_2][(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $CpTi(Methyl)_3$, $CpTi(Methyl)_2[OCH(CH_3)_2]$, $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2Br_2$, $Ti(2,6\text{-Dimethylphenyloxy})_2(CH_3)_2$, $Cp_2Ti(CH_3)_2$, $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]$ und $Ti(2,6\text{-Diisopropylphenyloxy})_2(CH_3)_2$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)verbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden über Grignardreaktionen oder andere bekannte Substitutionsreaktionen herstellbar [siehe Clauss, K., Bestian, H., Justus Liebigs Ann. Chem. 654:8-19 (1962)].

6. Andere geeignete photokatalytisch aktive Verbindungen sind Ruthenium- oder Osmiumverbindungen, die mindestens eine Phosphingruppe, mindestens einen photolabilen Liganden, und gegebenenfalls Neutralliganden an das Metallatom gebunden enthalten, wobei insgesamt 2 bis 5 Liganden gebunden sind, und die Säureanionen zum Ladungsausgleich enthalten. Insgesamt bedeutet im Rahmen der Erfindung die Summe der Phosphingruppen, photolabilen Liganden und Neutralliganden. Die Neutralliganden werden auch als nicht-photolabile Liganden bezeichnet. Insgesamt sind bevorzugt 2 bis 4, und besonders bevorzugt 2 oder 3 Liganden gebunden.

Die Osmiumverbindungen sind auch thermisch wirksame Katalysatoren. Auch die Rutheniumverbindungen sind thermische Katalysatoren, wenn die Phosphingruppe keine linearen Alkyl- oder Alkoxygruppen enthält, sondern raumerfüllende Gruppen, zum Beispiel sekundäre und tertiäre Alkyl- oder Alkoxygruppen (i-Propyl, i- und t-Butyl), oder Cycloalkylgruppen, oder unsubstituierte oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder -Alkoxy substituierte Phenylgruppen oder Phenyloxygruppen.

Bei der Phosphingruppe handelt es sich bevorzugt um tertiäre Phosphine und Phosphite mit 3 bis 40, bevorzugter 3 bis 30 und besonders bevorzugt 3 bis 24 C-Atomen.

Die übrigen Valenzen des Rutheniums und Osmiums sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutral-

liganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate).

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen kann ein Monophosphin ein bis dreimal und bevorzugt zwei oder dreimal, und ein Diphosphin einmal an das Metallatom gebunden sein. In den Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren sind bevorzugt 1 bis 2 photolabile Liganden gebunden. Die Phosphinliganden entsprechen bevorzugt den Formeln XXIII und XXIIIa,

$$PR_{91}R_{92}R_{93} \qquad \text{(XXIII)},$$

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

worin R_{91}, R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_4-C_{12}-Cycloalkyl oder Cycloalkoxy, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_6-C_{16}-Aryl oder C_6-C_{16}-Aryloxy, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_7-C_{16}-Aralkyl oder C_7-C_{16}-Aralkyloxy darstellen; die Reste R_{91} und R_{92} gemeinsam unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen, oder Tetra- oder Pentamethylendioxyl bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phenylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen, oder Tetra- oder Pentamethylendioxyl darstellen, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes und in den 1,2- und 3,4-Stellungen mit 1,2-Phenylen kondensiertes Tetramethylendioxyl darstellen, und R_{93} die zuvor angegebene Bedeutung hat; und
Z_1 lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_2-C_{12}-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

Bei den Resten R_{91}, R_{92} und R_{93} handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste.

Sofern R_{91}, R_{92} und R_{93} substituiert sind, handelt es sich bei den Substituenten bevorzugt um C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkoxy. Halogen bedeutet bevorzugt Cl

und besonders bevorzugt F. Beispiele für bevorzugte Substituenten sind Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy und Trifluormethyl. R_{91}, R_{92} und R_{93} sind bevorzugt mit 1 bis 3 Substituenten substituiert.

R_{91}, R_{92} und R_{93} kann als Alkyl linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome enthalten. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, die Isomeren von Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Bevorzugte Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Hexyl.

R_{91}, R_{92} und R_{93} kann als Alkoxy linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome enthalten. Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy, n-, i- und t-Butyloxy, die Isomeren von Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy, Octadecyloxy und Eicosyloxy. Bevorzugte Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy, n-, i- und t-Butyloxy, 1-, 2- oder 3-Pentyloxy und 1-, 2-, 3- oder 4-Hexyloxy.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Cycloalkyl, so handelt es sich bevorzugt um C_5-C_8-Cycloalkyl, und besonders bevorzugt um C_5- oder C_6-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclobutyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und besonders Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tristrifluormethylcyclopentyl und -cyclohexyl.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Cycloalkyloxy, so handelt es sich bevorzugt um C_5-C_8-Cycloalkyloxy, und besonders bevorzugt um C_5- oder C_6-Cycloalkyloxy. Einige Beispiele sind Cyclobutyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy und besonders Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tristrifluormethylcyclopentyloxy und -cyclohexyloxy.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Aryl, so handelt es sich bevorzugt um C_6-C_{12}-Aryl und besonders bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl. Beispiele für substituiertes Aryl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluor-

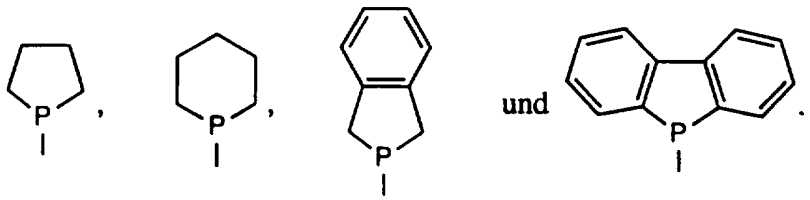
methyl und Tristrifluormethylphenyl.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Aryloxy, so handelt es sich bevorzugt um C_6-C_{12}-Aryloxy und besonders bevorzugt um unsubstituiertes oder substituiertes Phenyloxy oder Naphthyloxy. Beispiele für substituiertes Aryloxy sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methylisopropyl-, Isopropyl-, Diisopropyl-, Triisopropyl-, Tertiärbutyl-, Methyltertiärbutyl-, Ditertiärbutyl-, Tritertiärbutyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tristrifluormethylphenyloxy.

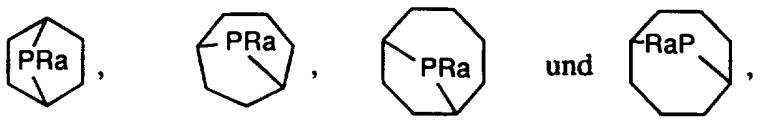
Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Aralkyl, so handelt es sich bevorzugt um C_7-C_{13}-Aralkyl, wobei die Alkylengruppe im Aralkyl bevorzugt Methylen darstellt. Besonders bevorzugt stellt das Aralkyl Benzyl dar. Beispiele für substituiertes Aralkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tristrifluormethylbenzyl.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Aralkyloxy, so handelt es sich bevorzugt um unsubstituiertes oder substituiertes C_7-C_{13}-Aralkyloxy, wobei die Alkylengruppe im Aralkyloxy bevorzugt Methylen darstellt. Besonders bevorzugt stellt das Aralkyloxy unsubstituiertes oder substituiertes Benzyloxy dar. Beispiele für substituiertes Aralkyloxy sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tristrifluormethylbenzyloxy.

Beispiele für an das P-Atom gebundenes, gegebenenfalls substituiertes beziehungsweise kondensiertes Tetra- oder Pentamethylen sind



Andere geeignete Phosphine sind mit einer =PRa-Gruppe überbrückte Cycloaliphate mit 6 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, zum Beispiel



worin Ra C_1-C_6-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

Bei Z_1 als linearem oder verzweigtem Alkylen handelt es sich bevorzugt um 1,2-Alkylen oder 1,3-Alkylen mit vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, zum Beispiel um Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,2-Butylen.

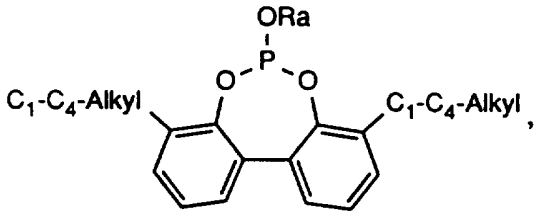
Beispiele für Z_1 als Cycloalkylen sind 1,2- und 1,3-Cyclopentylen und 1,2- oder 1,3-Cyclohexylen. Beispiele für Z_1 als Heterocycloalkylen sind 1,2- und 1,3-Pyrrolidin, 1,2- und 1,3-Piperidin, und 1,2- und 1,3-Tetrahydrofuran.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphinliganden der Formel XXIII, worin R_{91}, R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1-C_6-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Benzyl darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele für Phosphinliganden der Formel XXIII sind $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5CH_2)_3P$, $(C_5H_{11})_3P$, $(CH_3)_3P$, $(C_2H_5)_3P$, $(n\text{-}C_3H_7)_3P$, $(i\text{-}C_3H_7)_3P$, $(n\text{-}C_4H_9)_3P$, $(C_6H_5)_2HP$, $(C_6H_5CH_2)_2HP$, $(C_5H_{11})_2HP$, $(C_2H_5)_2HP$, $(n\text{-}C_3H_7)_2HP$, $(i\text{-}C_3H_7)_2HP$, $(n\text{-}C_4H_9)_2HP$, $(C_6H_5)H_2P$, $(n\text{-}C_4H_9)H_2P$, $(C_6H_5CH_2)H_2P$, $(C_5H_{11})H_2P$, $(CH_3)H_2P$, $(CH_3)_2HP$, $(C_2H_5)H_2P$, $(n\text{-}C_3H_7)H_2P$, $(i\text{-}C_3H_7)H_2P$, PH_3, $(2\text{-Methyl-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2,4\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2,6\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2,6\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2,3\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(C_6H_{11})_2HP$, $(C_5H_9)P$, $(C_5H_9)_2HP$ und $(2,4\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphinliganden der Formel XXIII, worin R_{91}, R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1-C_6-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes

Phenyloxy oder Phenyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Benzyloxy darstellen.

Beispiele für Phosphite sind $(CH_3O)_3P$, $(C_2H_5O)_3P$, $(n\text{-}C_3H_7O)_3P$, $(i\text{-}C_3H_7O)_3P$, $(n\text{-}C_4H_9O)_3P$, $(i\text{-}C_4H_9O)_3P$, $(t\text{-}C_4H_9O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-}6\text{-}t\text{-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2,4\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2,6\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-}CH_3\text{-}6\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2,3\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $((2,6\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $3\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-}6\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2,4\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(4\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, und Phosphite der Formel



worin Ra C_1-C_6-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

Besonders bevorzugte Phosphine sind Tri-i-propylphosphin, Tri-t-butylphosphin, Tricyclopentylphosphin und Tricyclohexylphosphin.

Als Liganden für die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen werden organische oder anorganische Verbindungen, Atome oder Ionen bezeichnet, die an ein Metallzentrum koordiniert sind.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von photolabilen Liganden und nicht-photolabilen Liganden (auch als stark koordinierende Liganden bezeichnet) sind zuvor genannt worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäss zu verwendenden Ru- und Os-Katalysatoren nur photolabile Liganden, Phosphingruppen und Anionen zum Ladungsausgleich. Ganz besonders bevorzugt sind die Katalysatoren, die eine Arengruppe

als photolabilen Liganden, eine tertiäre Phosphingruppe und ein- oder zweiwertige Anionen zum Ladungsausgleich enthalten.

Geeignete Anionen von anorganischen oder organischen Säuren sind zum Beispiel Hydrid ($H^{\ominus}$), Halogenid (zum Beispiel $F^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$ und $I^{\ominus}$), das Anion einer Sauerstoffsäure, und $BF_4^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $SbF_6^{\ominus}$ oder $AsF_6^{\ominus}$. Es ist zu erwähnen, dass das zuvor erwähnte Cyclopentadienyl Ligand und Anion ist.

Weitere geeignete Anionen sind C_1-C_{12}-, bevorzugt C_1-C_6- und besonders bevorzugt C_1-C_4-Alkoholate, die insbesondere verzweigt sind, zum Beispiel der Formel $R_xR_yR_zC\text{-}O^{\ominus}$ entsprechen, worin R_x H oder C_1-C_{10}-Alkyl, R_y C_1-C_{10}-Alkyl und R_z C_1-C_{10}-Alkyl oder Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome von R_x,R_y und R_z 11 beträgt. Beispiele sind besonders i-Propyloxy und t-Butyloxy.

Andere geeignete Anionen sind C_3-C_{18}-, bevorzugt C_5-C_{14}- und besonders bevorzugt C_5-C_{12}-Acetylide, die der Formel $R_w\text{-}C{\equiv}C^{\ominus}$ entsprechen können, worin R_w C_1-C_{16}-Alkyl, bevorzugt α-verzweigtes C_3-C_{12}-Alkyl, zum Beispiel der Formel $R_xR_yR_zC$-, bedeutet, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl darstellen. Einige Beispiele sind i-Propyl-, i- und t-Butyl-, Phenyl-, Benzyl-, 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-i-Propyl-, 2-i-Propyl-6-methyl-, 2-t-Butyl-, 2,6-Di-t-butyl- und 2-Methyl-6-t-butylphenylacetylid.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von Anionen von Sauerstoffsäuren sind zuvor genannt worden.

Besonders bevorzugt sind $H^{\ominus}$, $F^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $BF_4^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $SbF_6^{\ominus}$, $AsF_6^{\ominus}$, $CF_3SO_3^{\ominus}$, $C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 4-Methyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 2,6-Dimethyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 2,4,6-Trimethyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$ und 4-CF_3-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$ sowie Cyclopentadienyl ($Cp^{\ominus}$).

Die Anzahl der nicht-photolabilen Liganden hängt von der Anzahl der Phosphingruppen, der Grösse der nicht-photolabilen Liganden und der Anzahl der photolabilen Liganden ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Ruthenium- und Osmiumverbindungen besonders bevorzugt einer der Formeln XXIV bis XXIVf

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

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

worin
R_{97} ein tertiäres Phosphin der Formel XXIII oder XXIIIa ist;
Me für Ru oder Os steht;
n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht;
Z das Anion einer anorganischen oder organischen Säure ist;
(a) L_8 einen Aren- oder Heteroarenliganden bedeutet;
(b) L_9 einen von L_8 verschiedenen einwertigen photolabilen Liganden darstellt; und
(c) L_{10} einen einwertigen nicht-photolabilen Liganden bedeutet.

Für R_{97}, L_8, L_9 und L_{10} gelten die zuvor für die einzelnen Bedeutungen angegebenen Bevorzugungen.

In den Formeln XXIV bis XXIVf steht n bevorzugt für 1 oder 2 und ganz besonders für 1. Für R_{97} gelten die für die Phosphinliganden der Formel XXIII angegebenen Bevorzugungen, insbesondere handelt es sich um tertiäre Phosphine.

Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Ruthenium- und Osmiumverbindungen einer der Formeln XXV bis XXVf verwendet,

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

worin
Me für Ru oder Os steht;
Z in Formeln XXV bis XXVe $H^{\ominus}$, Cyclopentadienyl, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $BF_4^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $SbF_6^{\ominus}$, $AsF_6^{\ominus}$, $CF_3SO_3^{\ominus}$, $C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 4-Methyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 3,5-Dimethyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 2,4,6-Trimethyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$ und 4-CF_3-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$ und in Formel XXVf $H^{\ominus}$, Cyclopentadienyl, $BF_4^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $SbF_6^{\ominus}$, $AsF_6^{\ominus}$, $CF_3SO_3^{\ominus}$, $C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 4-Methyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 2,6-Dimethyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$, 2,4,6-Trimethyl-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$ oder 4-CF_3-$C_6H_5\text{-}SO_3^{\ominus}$ bedeutet;
R_{94}, R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl oder Phenyloxy oder Benzyloxy darstellen;
L_8 unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -OH, -F oder Cl substituiertes C_6-C_{16}-Aren oder C_5-C_{16}-Heteroaren darstellt;
L_9 C_1-C_6-Alkyl-CN, Benzonitril oder Benzylnitril bedeutet; und
L_{10} H_2O oder C_1-C_6-Alkanol ist.

Bevorzugte Arene und Heteroarene sind Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Naphthalin, Biphenyl, Anthracen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Fluoranthren, Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, γ-Pyran, γ-Thiopyran, Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Cumaron, Thionaphthen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Chromen, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Triazine, Thianthren und Purin. Bevorzugtere Arene und Heteroarene sind Benzol, Naphthalin, Cumen, Thiophen und Benzthiophen. Ganz besonders bevorzugt ist das Aren Benzol oder ein mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Benzol wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Isopropylbenzol, Tertiärbutylbenzol

oder Cumen und das Heteroaren ist bevorzugt Thiophen.

Wenn die Herstellung der Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren in Lösungsmitteln vorgenommen wird, die an ein Metallatom koordinieren können, wie zum Beispiel Alkanolen, so können sich solvatierte Ru/Os-Kationkomplexe bilden, die im Rahmen der Verwendung gemäss der Erfindung mitumfasst werden.

Einige Beispiele für gemäss der Erfindung zu verwendende Ruthenium- und Osmiumverbindingen sind [Tos ist gleich Tosylat]: $(C_6H_{11})_2HPRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})Br_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})ClF$, $(C_6H_{11})_3PRu(C_6H_6)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-}C_6H_5)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(i\text{-}C_3H_7\text{-}C_6H_5)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(Chrysen)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(Biphenyl)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(Anthracen)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(C_{10}H_8)(Tos)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(CH_3)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3\text{-CN})(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-CN})(C_2H_5\text{-OH})(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3\text{-CN})_2(PF_6)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3\text{-CN})_2(Tos)_2$, $(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3\text{-CN})_2(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3CN)Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-CN})_2Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)(BF_4)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)_2(BF_4)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)_2(PF_6)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu\ (C_6H_6)(C_2H_5OH)_2(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(CH_3)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_5)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $[(C_6H_{11})_3P]_3Ru(p\text{-Cumen})Cl_2$ und $RuCl_2(p\text{-Cumen})[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2]$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden (zum Beispiel MeX_3 oder $[MeArenX_2]_2$ und Reaktion mit Phosphinen und Ligandenbildnern herstellbar.

7. Weitere geeignete Einkomponenten-Katalysatoren sind zweiwertig-kationische Ruthenium- oder Osmiumverbindungen mit einem Metallatom, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, handelt, mit der Massgabe, dass in Ruthenium-(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C_1-C_{18}-Alkyl, C_1-C_{18}-Halogenalkyl oder C_1-C_{18}-Alkoxy substituiert sind.

Die Ruthenium- und Osmiumverbindungen enthalten bevorzugt 2 oder 3 tertiäre Phosphingruppen. Unter Phosphingruppen werden im Rahmen der Erfindung tertiäre Phosphine und Phosphite verstanden. Die Anzahl zusätzlicher nicht photolabiler Neutralliganden richtet sich zum einen nach der Anzahl der Phosphin- und Phosphitliganden, und zum anderen nach der Wertigkeit der Neutralliganden. Einbindige oder zweibindige Neutralliganden sind bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäss zu verwendenden zweiwertig-kationischen Ruthenium- und Osmiumverbindungen 3 Phosphin- oder Phosphitgruppen und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 3 Phosphin- oder Phosphitgruppen, zwei einbindige oder einen zweibindigen nicht-photolabilen Neutralliganden, und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 2 Phosphin- oder Phosphitgruppen, einen monoanionischen, zusätzlich einbindigen nicht-photolabilen Neutralliganden, und ein einwertiges Anion zum Ladungsausgleich.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von nicht-photolabilen Liganden (auch als stark koordinierende Liganden bezeichnet) sind zuvor genannt worden.

Unter sterisch anspruchsvollen Substituenten werden im Rahmen der Erfindung solche verstanden, die die Ruthenium- und Osmiumatome sterisch abschirmen. So wurde überraschend gefunden, dass lineare Alkylgruppen als Substituenten in den Phosphin- und Phosphitliganden Rutheniumverbindungen ohne jede thermische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen ergeben. Es wurde auch beobachtet, dass bei Osmiumverbindungen überraschend lineare Alkylgruppen als Substituenten in den Phosphin- und Phosphitliganden eine ausgezeichnete thermokatalytische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen besitzen; bevorzugt verwendet man aber auch für die Osmiumverbindungen Phosphin- und Phosphitliganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Es wurde ferner gefunden, dass die sterische Abschirmung von Triphenylphosphinliganden bei Ruthenium-dihalogeniden und Ruthenium-hydrid-halogeniden ungenügend ist und solche Katalysatoren nur eine mässige katalytische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen besitzen. Die katalytische Aktivität kann überraschend erheblich gesteigert werden, wenn die tertiären Phosphingruppen mit Alkyl oder Alkoxygruppen substituiertes Phenyl enthalten.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von Phosphinliganden sind zuvor genannt worden.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei R_{91}, R_{92} und R_{93} als Alkyl um α-verzweigtes Alkyl, zum Beispiel der Formel $-CR_bR_cR_d$, worin R_b H oder C_1-C_{12}-Alkyl, R_c C_1-C_{12}-Alkyl, und R_d C_1-C_{12}-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome im Rest $-CR_bR_cR_d$ 3 bis 18 beträgt. Beispiele für Alkyl sind i-Propyl, i- und t-Butyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylprop-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylbut-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylpent-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhex-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhept1-1yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyloct-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylnon-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyldec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylundec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyldodec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyltridec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyltetradec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylpentadec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhexadec-1-yl, 1-Methylheptadec-1-yl, Phenyl-dimethyl-methyl. Bevorzugte Beispiele sind i-Propyl, i- und t-Butyl.

Bei den verwendeten Osmiumverbindungen kann R_{91}, R_{92} und R_{93} auch lineares Alkyl mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen darstellen, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl und n-Octyl.

R_{91}, R_{92} und R_{93} kann als Alkoxy 3 bis 12, bevorzugter 3 bis 8, und besonders bevorzugt 3 bis 6 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um α-verzweigtes Alkoxy, zum Beispiel der Formel $-OCR_bR_cR_d$, worin R_b H oder C_1-C_{12}-Alkyl, R_c C_1-C_{12}-Alkyl, und R_d C_1-C_{12}-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome im Rest $-CR_bR_cR_d$ 3 bis 18 beträgt. Beispiele für Alkoxy sind i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylprop-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylbut-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylpent-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhex-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhept-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyloct-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylnon-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyldec-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylundec-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyldodec-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyltridec-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyltetradec-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylpentadec-1-oxyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhexadec-1-oxyl, 1-Methylheptadec-1-oxyl, Phenyl-dimethyl-methyl. Bevorzugte Beispiele sind i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy.

Bei den verwendeten Osmiumverbindungen kann R_{91}, R_{92} und R_{93} auch lineares Alkoxy

mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen darstellen, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, n-Butyloxy, n-Pentyloxy, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy und n-Octyloxy.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Cycloalkyl, so handelt es sich bevorzugt um C_5-C_8-Cycloalkyl, und besonders bevorzugt um C_5- oder C_6-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclobutyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und besonders Cyclopentyl und Cyclohexyl, die bevorzugt unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Alkyl-, Halogenalkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sind.

Bedeuten R_{91}, R_{92} und R_{93} Cycloalkyloxy, so handelt es sich bevorzugt um C_5-C_8-Cycloalkyloxy, und besonders bevorzugt um C_5- oder C_6-Cycloalkyloxy. Einige Beispiele sind Cyclobutyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy und besonders Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy, die bevorzugt unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Alkyl-, Halogenalkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphinliganden der Formel XXIII, worin R_{91}, R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander α-verzweigtes C_3-C_8-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkyl C_1-C_4-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele für Phosphinliganden der Formel XXIII sind $(C_6H_5)_3P$, $(C_5H_9)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(i\text{-}C_3H_7)_3P$, $(i\text{-}C_4H_9)_3P$, $(t\text{-}C_4H_9)_3P$, $[C_2H_5\text{-}CH(CH_3)]_3P$, $[C_2H_5\text{-}C(CH_3)_2]_3P$, (2-Methylphenyl)$_3$P, (2,3-Dimethylphenyl)$_3$P, (2,4-Dimethylphenyl)$_3$P, (2,6-Dimethylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-4-i-propylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-3-i-propylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-5-i-propylphenyl)$_3$P, (2,4-Di-t-butylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-6-i-propylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-3-t-butylphenyl)$_3$P, (2,5-Di-t-butylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-4-t-butylphenyl)$_3$P, (2-Methyl-5-i-butylphenyl)$_3$P, (2,3-Di-t-butylphenyl)$_3$P und (2,6-Di-t-butylphenyl)$_3$P.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphitliganden der Formel XXIII, worin R_{91}, R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander α-verzweigtes C_3-C_8-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyloxy darstellen. Beispiele für Phosphite sind vorn genannt worden.

Beispiele und Bevorzugungen für geeignete Anionen sind zuvor genannt worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Ruthenium- und Osmiumverbindungen besonders bevorzugt den Formeln XXVI, XXVIa, XXVIb, XXVIc oder XXVId

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

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

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

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

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

worin
Me für Ru oder Os steht;
Y_1 das Anion einer einbasigen Säure bedeutet;
L_{11} ein Phosphin der Formel XXIII oder XXIIIa darstellt,
L_{12} einen Neutralliganden bedeutet;
L_{13} unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt; und
L_{14} für CO steht.

Für die einzelnen Bedeutungen von L_{11}, L_{12}, L_{13} und Y_1 gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen in Formel XXVI L_{12} für ein C_1-C_4-Alkanol, in Formel XXVIb Y_1 für Cl oder Br, in Formel XXVIc Y_1 für H, und in den Formeln XXVI bis XXVIc L_{11} für Tri-i-propylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin oder in den Phenylgruppen mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Triphenylphosphin.

Einige Beispiele für gemäss der Erfindung zu verwendende Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3OH)_2(Tos)_2$, $[(C_6H_{11})_3P]_2RuCl_2$ und $[(C_6H_{11})_3P]_3Ru(CH_3OH)_2$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden

(zum Beispiel MeX_3, $[Me(Diolefin)X_2]_2$ oder $[MeArenX_2]_2$ und Reaktion mit Phosphinen und Ligandenbildnern herstellbar.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind überraschend lagerstabil und können als solche in den Handel gebracht werden. Es ist aber auch möglich, die einzelnen Komponenten vor der Verarbeitung zusammen zu mischen. Bei Verwendung von luft- und/-oder feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatoren empfiehlt sich eine Lagerung unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Da das neue Vernetzungsprinzip nicht auf einer radikalischen, anionischen oder kationischen Reaktion beruht, wird bei Durchführung der Polymerisation an Luft praktisch kein Reaktionsabbruch oder -verlangsam beobachtet, was erhebliche Vorteile bei der Verarbeitung bietet, zum Beispiel keine aufwendigen Schutzvorkehrungen. Ein grosser überraschender Vorteil ist die Möglichkeit der Verwendung lösungsmittelfreier Systeme bei flüssigen Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht oder bei Lösungen mit reaktiven zur Metathesepolymerisation befähigten gespannten Cycloolefinen als Comonomeren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerisate durch Metathesepolymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zusammensetzung aus
(a) einer katalytischen Menge eines Einkomponenten-Katalysators für die Metathesepolymerisation und
(b) mindestens ein Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen,
(c) durch Erwärmen polymerisiert,
(d) durch Bestrahlung polymerisiert,
(e) durch Erwärmung und Bestrahlung polymerisiert,
(f) durch kurzzeitige Erwärmung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Bestrahlung beendet, oder
(g) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

Erwärmen kann eine Temperatur von 50 bis 300°C, bevorzugt 60 bis 250°C, besonders bevorzugt 60 bis 200°C, und insbesondere bevorzugt 60 bis 150°C bedeuten. Die Polymerisationszeiten hängen im wesentlichen von der Katalysatoraktivität ab und die Zeiten können von mehreren Sekunden bis zu Minuten und Stunden reichen.

Es ist beim erfindungsgemässen Verfahren nicht notwendig, die Bestrahlung der Reaktionsmischung über die gesamte Reaktionsdauer aufrechtzuerhalten. Ist die Polymerisation einmal photochemisch initiiert, erfolgt der weitere Reaktionsverlauf selbst im Dunkeln selbstständig. Vorteilhafterweise wird die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge im Bereich von 50 nm bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 200 nm bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt im UV-Bereich durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer ist von der Art der Lichtquelle abhängig. Als Bestrahlungsquellen eignen sich zum Beispiel die Sonne, Laser-, Röntgen- und besonders UV-Strahlungsquellen. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß UV-Laser oder UV-Lampen eingesetzt. Die Bestrahlung des Katalysators kann sowohl vor, während, als auch nach der Monomerenzugabe erfolgen.

Geeignete Bestrahlungszeiten sind von einer Sekunden bis zu mehreren Stunden, insbesondere Minuten bis zu Stunden. Die Reihenfolge der Zugabe von Monomeren und Katalysator ist unkritisch. Das Monomer kann sowohl vorgelegt als auch nach Einbringen des Katalysators zugegeben werden. Ebenso kann der Katalysator vorbestrahlt und anschliessend das Monomer zugegeben werden. Ferner kann auch die Katalysator und Monomer enthaltende Lösung bestrahlt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung photoaktiver Katalysatoren bei Bestrahlung bevorzugt bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung dient in diesem Fall im wesentlichen der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den zur Reaktionsbeschleunigung gewählten Temperaturen findet daher auch überwiegend eine Photopolymerisation statt. Es ist aber zu erwähnen, dass die Katalysatoren durch ausreichende Bestrahlung oder erhöhter Temperatur in thermoaktive Katalysatoren umgewandelt werden können. Es ist ferner anzumerken, dass einige Katalysatoren die Metathesepolymerisation sowohl thermisch als auch Bestrahlung zu initiieren vermögen.

Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Bestrahlung bevorzugt bei Temperaturen von -20 bis +110°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C durchgeführt.

Die Bestrahlungsdauer hängt im wesentlichen von der gewünschten Reaktionsführung ab. Eine kurzzeitige Bestrahlung wird zum Beispiel dann gewählt, wenn man die Polymerisation nur durch Bestrahlung initiieren und durch Erhitzen beenden will. Kurzzeitig kann eine Bestrahlungszeit bis zu 60 Sekunden, bevorzugt 5 bis 60 Sekunden und besonders bevorzugt 10 bis 40 Sekunden bedeuten. Eine längere Bestrahlungszeit wird zum Beispiel

dann gewählt, wenn man die Polymerisation überwiegend unter Bestrahlung durchführen und die endgültige Polymerisation nur durch Nachtempern beenden will.

Ein ganz besonderer und überraschender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass verwendete Einkomponenten-Katalysatoren nach der Bestrahlung als thermische Katalysatoren wirken. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Polymerisation nach einer kurzen Bestrahlungszeit durch Wärmezufuhr fortzusetzen und zu beenden, was in verschiedenen Bereichen der Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen wirtschaftliche und technische Vorteile bietet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzte Metathesepolymere aus einem Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mit einem Einkomponenten-Katalysator vernetzte Metathesepolymerisate aus einer Zusammensetzung enthaltend
(a) eine katalytische Menge eines Einkomponenten-Katalysators für die Metathesepolymerisation und
(b) mindestens ein Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können Werkstoffe zur spanabhebenden Herstellung von Formkörpern oder direkt Formkörper aller Art, sowie Beschichtungen und Reliefabbildungen hergestellt werden. Ein Gegenstand der Erfindung sind auch Formkörper aus vernetzten Metathesepolymerisaten der erfindungsgemässen Zusammensetzung.

Je nach verwendetem Monomer können die erfindungsgemäßen Polymere sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Einige zeichnen sich durch sehr hohe Sauerstoffpermeabilität, tiefe Dielektrizitätskonstanten, gute Wärmestabilität und geringe Wasserabsorption aus. Andere haben hervorragende optische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Transparenz und niedrige Brechungsindices. Ferner ist insbesondere der geringe Schrumpf hervorzuheben. Daher können sie in sehr unterschiedlichen technischen Gebieten Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich als Schichten auf den Oberflächen von Trägermaterialien durch eine hohe Haftfestigkeit aus. Ferner zeichnen sich die

beschichteten Materialien durch eine sehr hohe Oberflächenglätte und -glanz aus. Unter den guten mechanischen Eigenschaften ist insbesondere der geringe Schrumpf und die hohe Schlagzähigkeit hervorzuheben, aber auch die thermische Beständigkeit. Ferner ist die leichte Entformbarkeit bei der Verarbeitung in Formen und die hohe Lösungsmittelbeständigkeit zu erwähnen.

Diese Polymere eignen sich zur Herstellung von medizinischen Geräten, Implantaten oder Kontaktlinsen; zur Herstellung von elektronischen Bauteilen; als Bindemittel für Lacke; als photohärtbare Zusammensetzungen für den Modellbau oder als Klebstoffe zum Verkleben von Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien (zum Beispiel Teflon, Polyethylen und Polypropylen, Silicongummi), sowie als photopolymerisierbare Zusammensetzung in der Stereolithographie. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Lacken durch Photopolymerisation verwendet werden, wobei einerseits klare (transparente) und sogar pigmentierte Zusammensetzungen verwendet werden können. Es können sowohl Weiss- als auch Buntpigmente verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich besonders zur Herstellung von Schutzschichten und Reliefabbildungen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von beschichteten Materialien oder Reliefabbildungen auf Trägermaterialien, bei dem man eine erfindungsgemässe Zusammensetzung und gegebenenfalls Lösungsmittel als Schicht auf einem Träger aufbringt, zum Beispiel durch Tauch-, Streich-, Giess-, Walz-, Rakel- oder Schleudergießverfahren, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation bestrahlt oder erwärmt, oder die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt und anschließend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt. Danach kann sich noch eine Temperung anschliessen. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Substraten modifiziert oder geschützt werden, oder es können zum Beispiel gedruckte Schaltungen, Druckplatten oder Druckwalzen hergestellt werden. Bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch als Lötstopplacke eingesetzt werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die Herstellung von Siebdruckmasken, die Verwendung als strahlungshärtbare Druckfarben für den Offset-, Sieb- und Flexodruck. Die Scutzschichten auf Trägermaterialien eignen sich auf Grund der hohen Haftung und der geringen Wasseraufnahme ganz besonders für den Korrosionsschutz.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein beschichtetes Trägermaterial, das

dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einem Substrat eine Schicht aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung aufgebracht ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein beschichtetes Substrat mit einer gehärteten Schicht aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung. Die ausserordentlich hohe Haftfestigkeit der Schichten sogar auf Metalloberflächen ist besonders hervorzuheben, selbst wenn es sich um reine Kohlenwasserstoffpolymerisate handelt.

Geeignete Substrate (Trägermaterialien) sind beispielsweise solche aus Glas, Mineralien, Keramiken, Kunststoffen, Holz, Halbmetallen, Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden. Die Schichtdicken richten sich im wesentlichen nach der gewünschten Verwendung und können z.B. 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 1 bis 100 µm betragen. Die beschichteten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Haftfestigkeit und gute thermische und mechanische Eigenschaften aus.

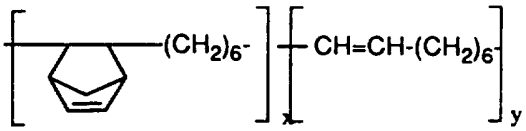
Die Herstellung der erfindungsgemässen beschichteten Materialen kann nach bekannten Methoden wie zum Beispiel Streichen, Rakeln, Giessverfahren wie Vorhanggiessen oder Schleudergiessen erfolgen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch als thermisch oder mittels Strahlung härtbare Klebstoffe zur festen Verbindung von unterschiedlichsten Materialien verwendet werden, wobei hervorragende Schälfestigkeiten erzielt werden können.

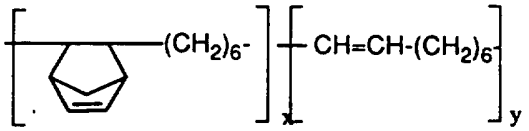
Die erfindungsgemässen Polymerisate zeichnen sich neben den hohen Haftfestigkeiten, der hervorragenden Verarbeitbarkeit, den guten Oberflächeneigenschaften (Glätte, Glanz), der hohen Vernetzungsdichte und der Beständigkeit gegen Lösungsmittel und andere Flüssigkeiten besonders noch durch sehr gute physikalisch-mechanische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Temperaturbeständigkeit, Bruch- und Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit und hervorragende elektrische Eigenschaften wie zum Beispiel niedrige Oberflächenspannungen und -ladungen (sehr niedrige ϵ- und tan δ- Werte) aus. Ferner sind die hohe Sauerstoffpermeabilität und die geringe Wasseraufnahme zu erwähnen. Nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaute Polymere sind ökologisch besonders wertvoll, da sie zum Beispiel durch Pyrrolyse beziehungsweise ohne Bildung von schädlichen Nebenprodukten verbrannt werden können. Diese Polymeren sind auf Grund ihrer hervorragenden elektrischen Eigenschaften besonders für Anwendungen auf dem Gebiet der Elektrik und Elektronik besonders als Isoliermaterialien (zum Beispiel Spulenverguss) geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von Polymeren mit gespannten Cycloolefinringen im Polymerrückgrat

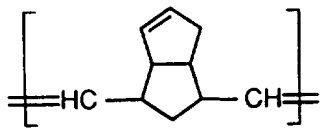
Beispiel A1: Herstellung von 

55,1 g (0,5 Mol) Vestenamer® 6213 (Metathesepolymerisiertes Cycloocten, Hüls AG) werden in 200 ml Toluol gelöst, mit 33,05 g (0,25 Mol) Dicyclopentadien vermischt und im Autoklaven 8h auf 190 °C erhitzt. Hierbei wird das Dicyclopentadien zu Cyclopentadien gespalten, das mit dem Vestenamer unter Bildung von Norbornengruppen reagiert. Die Reaktionsmischung wird anschliessend unter Rühren in Methanol/Aceton (1:1) gegossen, das ausgefällte Polymer abfiltriert und dann getrocknet. Ausbeute 50,4 g (76%). Elementaranalyse, % berechnet (gefunden): C 88,57 (88,38), H 11,43 (11,60). Die ^{1}H-NMR Untersuchung ergibt, dass 35% der Doppelbindungen des Vestenamers zu Norborneneinheiten umgewandelt sind (x = 0,35 und y 0,65). M_n = 8500 g/mol; M_w = 170000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran mit Polystyrol-Standards.

Beispiel A2: Herstellung von 

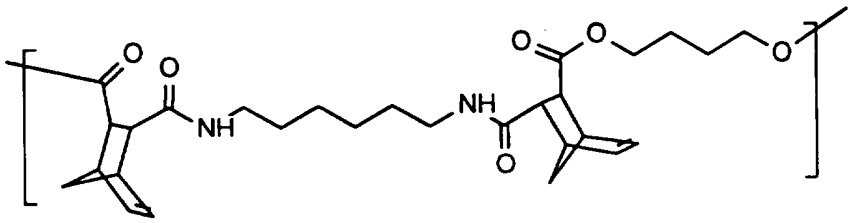
55,1 g (0,5 Mol) Vestenamer® L3000 (Metathese polymerisiertes Cycloocten mit niedrigem Molekulargewicht, Hüls AG, Marl) werden ohne Lösungsmittel mit 33,5 g (0,25 Mol) Dicyclopentadien vermischt und im Autoklaven 8 h auf 190° C erhitzt. Die Aufarbeitung und analytische Untersuchung des Reaktionsgemisches erfolgt analog Beispiel A1. Ausbeute 47,5 g (77%). Elementaranalyse, % berechnet (gefunden): C 88,57 (88,54), H 11,43 (11,32).
Die ^{1}H-NMR Untersuchung ergibt, dass 28% der Doppelbindungen des Vestenamers zu Norborneneinheiten umgewandelt sind (x = 0,28 und y 0,72). M_n = 500 g/mol; M_w = 5000 g/mol.

Beipiel A3: Herstellung von linearem Polydicyclopentadien mit Strukturelementen



In 150 ml Toluol werden 0,25 g $[W(N\text{-}C_6H_5)(CH_2Si(CH_3)_3)_2(OC(CH_3)_3)Cl]$ gelöst und 30 ml trockenes Dicyclopentadien zugegeben. Man bestrahlt 30 min mit einer 1000W Xenonlampe mit IR-Wasserfilter aus einer Entfernung von einem Meter. Danach versetzt man mit 1 ml Benzaldehyd und rührt noch 1h bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird in 1,5 l Methanol eingetropft, das ausgefallene Polymer abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 22,6 g. Das Rohprodukt wird mit 200 ml Toluol versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Man zentrifugiert die Mischung und dekantiert die Toluollösung ab, die anschliessend in 1,5 l Methanol eingerührt wird. Das ausgefallene weisse Polymer wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Polymer beträgt 5,62 g (19%). Das Polymer ist sehr gut in Toluol löslich.

Beispiel A4: Herstellung von

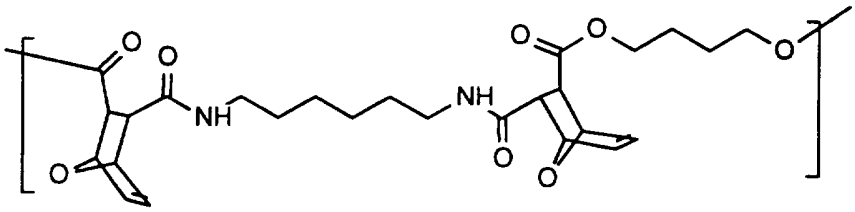


(a) 15,0 g (0,091 Mol) Norbornen-1,2-dicarbonsäureanhydrid werden in 200 ml Toluol bei 80°C gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 5,29 g (0,0455 Mol) 1,6-Diaminohexan in 50 ml Toluol zugetropft. Nach 30 Minuten bei 80°C wird abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird pulverisiert und 24h im Hochvakuum bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 16,5 g (81,6 %). Schmelzpunkt: 164°C; IR (KBr): ν(C=O): 1635 cm^{-1} (Amid) und 1695 cm^{-1} (Carbonsäure); ^1H-NMR (DMSO-d_6): u.a. 5,92-6,16 ppm: 4 Olefin-H der Norbornen-Einheiten; Elementaranalyse ($C_{24}H_{32}N_2O_6$): berechnet: C 64,85; H 7,26; N 6,30; gefunden: C 66,64; H 8,34; N 7,22

(b) 1,0 g (11 mMol) 1,4-Butandiol und 7,84 g (11 mMol) des in (a) erhaltenen Produktes werden in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Man gibt unter N_2-Atmosphäre und Rühren 4,54 g (22 mMol) Dicyclohexyl-carbodiimid portionenweise zu und erhitzt 14 h auf 50°C. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat in 1 l Wasser ausgefällt. Nach der

Filtration und Trocknung erhält man die Titelverbindung. Ausbeute: 4,2 g (84 %); GPC (THF, PS-Standards): M_n=5100 g/Mol; M_w=13000 g/Mol; Elementaranalyse $(C_{28}H_{38}N_2O_6)_n$: berechnet: C 67,44; H 7,68; N 5,62; gefunden: C 66,88; H 7,70; N 5,87; löslich in DMSO, DMF, $CHCl_3$, THF, Dioxan

Beispiel A5: Herstellung von



(a) 15,0 g (0,090 Mol) 7-Oxa-norbornen-1,2-dicarbonsäureanhydrid werden in 135 ml Dioxan bei 60°C gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 5,23 g (0,045 Mol) 1,6-Diaminohexan in 50 ml Toluol zugetropft. Nach 30 Minuten bei 60°C wird abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird pulverisiert und 24h im Hochvakuum bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 13,09 g (64,9 %). Schmelzpunkt: 120°C (zersetzt); IR (KBr): ν(C=O): 1632 cm^{-1} (Amid) und 1700 cm^{-1} (Carbonsäure); ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): u.a. 6,0-6,5 ppm: 4 Olefin-H der 7-Oxa-norbornen-Einheiten; Elementaranalyse $(C_{22}H_{28}N_2O_8)$: berechnet: C 64,85; H 7,26; N 6,30; gefunden: C 66,64; H 8,34; N 7,22

(b) 1,0 g (11 mMol) 1,4-Butandiol und 5,0 g (11 mMol) des in (a) erhaltenen Produktes werden in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Man gibt unter N_2-Atmosphäre und Rühren 4,54 g (22 mMol) Dicyclohexyl-carbodiimid portionenweise zu und erhitzt 14 h auf 50°C. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Nach Trocknung erhält man die Titelverbindung. Ausbeute: 5,2 g (94 %); GPC (THF, PS-Standards): M_n=7400 g/Mol; M_w=20800 g/Mol; Elementaranalyse $(C_{26}H_{34}N_2O_8)_n$: berechnet: C 62,14; H 6,82; N 5,57; gefunden: C 61,74; H 7,12; N 6,01; löslich in DMSO, DMF, $CHCl_3$, THF, Dioxan

B) Anwendungsbeispiele

Beispiel B1: Thermische Polymerisation

In 1 ml einer 20 %-igen Lösung des Polymers gemäss Beispiel A1 in Chloroform werden (a) 5 mg Ru[p-Cumen][$P(C_6H_{11})_3$]$_3Cl_2$ oder (b) 5 mg Ru[$P(C_6H_{11})_3$]$_3(CH_3OH)_2$ gelöst. Es werden mit einem Rakel mit 100 µm Schlitzbreite Filme auf Glasplatten gegossen. Das

Lösungsmittel wird 1 h bei Raumtemperatur verdampft und dann 1 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die beschichteten Platten sind lagerstabil. Die Schichten können mit Toluol abgelöst werden. Die beschichteten Glasplatten werden entweder 4 h bei 65°C oder 2 h bei 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen legt man die Platten in Wasser, wodurch ein transparenter, praktisch farbloser und freitragender Film von der Glasplatte abgelöst werden kann. Die Vernetzung wird durch die Unlöslichkeit und Quellbarkeit des Films in Toluol nachgewiesen. Die Filme weisen ein E-Modul von 2 MPa (Minimat-Zugprüfmaschine) auf. Dielektrizitätskonstanten (ϵ) und und Verlustfaktoren (tan δ) bei 30°C und verschiedenen Frequenzen (ν):

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	nicht bestimmt

Beispiel B2: Thermische Polymerisation

Analog Beispiel B1 werden in 1 g des Polymeren gemäss Beispiel A2 unter Erwärmen auf 60°C 5 mg Ru[p-Cumen][$P(C_6H_{11})_3$]$_3Cl_2$ als Katalysator gelöst und die lösungsmittelfreie Mischung mit einem Rakel warm auf eine erwärmte Glasplatte aufgetragen. Die beschichtete Platte wird 2 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein leicht gelber transparenter und selbsttragender Film von der Glasplatte abgelöst. Der Film ist in Toluol unlöslich.

Beispiel B3: Thermische Polymerisation

Analog Beispiel B1 wird eine 5%-ige Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A3 in Toluol mit 0,5 Gew.-% Ru[p-Cumen][$P(C_6H_{11})_3$]$_3Cl_2$ als Katalysator gelöst und die Mischung mit einem Rakel auf eine erwärmte Glasplatte mit einer Schichtdicke von 20 µm aufgetragen. Die beschichtete Platte wird 2 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein transparenter und selbsttragender Film von der Glasplatte abgelöst, der in Toluol nur sehr leicht quillt.

Beispiel B4: Thermische Polymerisation
Es wird analog Beispiel B3 verfahren und ein Film auf einer Kupferfolie gebildet. Nach der Polymerisation haftet der Film ausgezeichnet auf der Kupferfolie. Die beschichtete Kupferfolie wird eine Woche lang in Wasser eingelegt; auch danach kann der Film nicht von der Kupferfolie abgelöst werden.

Beispiel B5: Photopolymerisation
Auf einer Si-Halbleiterplatte (Wafer) wird mittels Schleudergiessen (spincoating) mit einer 10 %-igen Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A1 und und 1 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) $Ta[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ als Katalysator in Toluol eine etwa 1 µm dicke Schicht aufgetragen. Man belichtet 15 s mit einer Oriel 350W UV-Lampe unter einer Maske, erhitzt anschliessend 30 s bei 80 °C, und entwickelt dann mit Dichlormethan. Man erhält ein Reliefbild mit einer Auflösung von etwa 1 µm.

Beispiel B6: Photopolymerisation
Die gemäss Beispiel B5 verwendete Lösung wird mit einer Rakel (Schlitzbreite 500 µm) mit einer Schichtdicke von 50 µm auf ein mit Kupfer beschichtetes Epoxid-Laminat (Leiterplatte) aufgetragen. Man erwärmt dann 1 min auf 70 °C und belichtet anschliessend 3 min lang mit einer Höhnle 3000W UV-Lampe unter einer Leiterplattenmaske. Anschliessend erhitzt man 3 min auf 70 °C und entwickelt danach mit Methylenchlorid. Man erhält ein negatives Reliefbild mit hoher Auflösung.

Beispiel B7: Photopolymerisation
Auf einer Si-Halbleiterplatte (Wafer) wird mittels Schleudergiessen mit einer 10 %-igen Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A3 und und 2 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) $Ta[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ als Katalysator in Toluol eine etwa 1 µm dicke Schicht aufgetragen. Man belichtet 5 s mit einer Oriel 350W UV-Lampe unter einer Resistmaske, erhitzt anschliessend 30 s bei 80 °C, und entwickelt dann mit Toluol. Man erhält ein Reliefbild mit einer Auflösung von etwa 0,7 µm.

Beispiel B8: Photopolymerisation
Auf einer Si-Halbleiterplatte (Wafer) wird mittels Schleudergiessen mit einer 10 %-igen Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A4 und und 1 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) $Ta[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ in Dioxan eine etwa 1 µm dicke Schicht aufgetragen. Man belichtet 100 s mit einer Oriel 350W UV-Lampe unter einer Resistmaske und entwickelt

dann mit Dioxan. Man erhält ein Reliefbild mit hoher Auflösung.

Beispiel B9: Photopolymerisation
Auf einer Si-Halbleiterplatte (Wafer) wird mittels Schleudergiessen mit einer 10 %-igen Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A5 und und 1 Gew.-% (bezogen auf das Polymer) $Ta[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ in Dioxan eine etwa 1 µm dicke Schicht aufgetragen. Man belichtet 100 s mit einer Oriel 350W UV-Lampe unter einer Resistmaske und entwickelt dann mit Dioxan. Man erhält ein Reliefbild mit hoher Auflösung.

Beispiel B10: Photovernetzung
0,5 g des Polymeren gemäss Beispiel A4 werden in 5 ml Dioxan zusammen mit 5 mg $[Ru(C_6H_6)_2](Tos)_2$ gelöst. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und ein etwa 30 µm dicker Film mittels Rakel hergestellt. Man belichtet 3 Minuten unter einer UV-Lampe, wonach sich die klaren, transparenten Filme nicht mehr lösen lassen, insbesondere weder in DMSO noch in Dioxan.

Beispiel B11: Photovernetzung
0,5 g des Polymeren gemäss Beispiel A4 werden in 5 ml Dioxan zusammen mit 5 mg $[Ru(CH_3CN)_6](Tos)_2$ gelöst. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und ein etwa 30 µm dicker Film mittels Rakel hergestellt. Man belichtet 3 Minuten unter einer UV-Lampe, wonach sich die klaren, transparenten Filme nicht mehr lösen lassen, insbesondere weder in DMSO noch in Dioxan.

Beispiel B12: Photovernetzung
0,5 g des Polymeren gemäss Beispiel A4 werden in 5 ml Dioxan zusammen mit 5 mg $[Ru(CH_3CH_2CN)_6](Tos)_2$ gelöst. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und ein etwa 30 µm dicker Film mittels Rakel hergestellt. Man belichtet 3 Minuten unter einer UV-Lampe, wonach sich die klaren, transparenten Filme nicht mehr lösen lassen, insbesondere weder in DMSO noch in Dioxan.

Beispiel B13: Photovernetzung
0,5 g des Polymeren gemäss Beispiel A5 werden in 5 ml Dioxan zusammen mit 5 mg $[Ru(C_6H_6)_2](Tos)_2$ gelöst. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und ein etwa 30 µm dicker Film mittels Rakel hergestellt. Man belichtet 3 Minuten unter einer UV-Lampe, wonach sich die klaren, transparenten Filme nicht mehr lösen lassen, insbesondere weder in DMSO noch in Dioxan.

Beispiel B14: Photovernetzung
0,5 g des Polymeren gemäss Beispiel A5 werden in 5 ml Dioxan zusammen mit 5 mg $[Ru(CH_3CN)_6](Tos)_2$ gelöst. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und ein etwa 30 µm dicker Film mittels Rakel hergestellt. Man belichtet 3 Minuten unter einer UV-Lampe, wonach sich die klaren, transparenten Filme nicht mehr lösen lassen, insbesondere weder in DMSO noch in Dioxan.

Beispiel B15: Photovernetzung
0,5 g des Polymeren gemäss Beispiel A5 werden in 5 ml Dioxan zusammen mit 5 mg $[Ru(CH_3CH_2CN)_6](Tos)_2$ gelöst. Die Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und ein etwa 30 µm dicker Film mittels Rakel hergestellt. Man belichtet 3 Minuten unter einer UV-Lampe, wonach sich die klaren, transparenten Filme nicht mehr lösen lassen, insbesondere weder in DMSO noch in Dioxan.

Beispiel B16: Thermische Vernetzung
Auf einer Glasplatte wird mittels eines Rakels aus einer 10%igen Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A4 in Dioxan zusammen mit 1 % (bezogen auf das Polymer) $RuCl_2$(p-Cumen)$P(C_6H_{11})_3$ und nachfolgendes Abdampfen des Lösungsmittels bei 80°C ein etwa 50 µm dicker Film hergestellt. Er wird durch 1h Erhitzen auf 120°C vernetzt. Nach Ablösung von der Glasplatte erhält man einen reissfesten Film, der sowohl in Dioxan als auch DMF unlöslich ist.

Beispiel B17: Thermische Vernetzung
Auf einer Glasplatte wird mittels eines Rakels aus einer 10%igen Lösung des Polymeren gemäss Beispiel A5 in Dioxan zusammen mit 1 % (bezogen auf das Polymer) $RuCl_2$(p-Cumen)$P(C_6H_{11})_3$ und nachfolgendes Abdampfen des Lösungsmittels bei 80°C ein etwa 50 µm dicker Film hergestellt. Er wird durch 1h Erhitzen auf 120°C vernetzt. Nach Ablösung von der Glasplatte erhält man einen reissfesten Film, der sowohl in Dioxan als auch DMF unlöslich ist.

Beispiel B18: Thermische Vernetzung
Auf einem Eisenblech wird eine 500 µm dicke Schicht aus einer 10 %igen Lösung des Polymers gemäss Beispiel A1 und 1 % $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3OH)_2(Tos)_2$ in Toluol aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Toluols wird das Polymer 1h bei 80°C vernetzt. Der entstehende Film ist unlöslich in CH_2Cl_2.

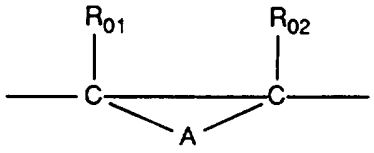
Beispiel B19: Thermische Vernetzung

Auf einem Eisenblech wird eine 500 µm dicke Schicht aus einer 10 %igen Lösung des Polymers gemäss Beispiel A1 und 1 % $[(C_6H_{11})_3P]_2RuCl_2$ in Toluol aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Toluols wird das Polymer 1h bei 80°C vernetzt. Der entstehende Film ist unlöslich in CH_2Cl_2.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Zusammensetzung, enthaltend (a) katalytische Mengen eines Einkomponenten-Katalysators für die Metathesepolymerisation und (b) mindestens ein Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um solche mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (a) im Polymerrückgrat handelt,



(a),

worin R_{01} und R_{02} unabhängig voneinander H oder C_1-C_6-Alkyl darstellen, oder R_{01} und R_{02} zusammen eine Bindung bedeuten, und A zusammen mit der C-C-Gruppe einen unsubstituierten oder substituierten gespannten Cycloolefinring bildet.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten der Formel (a) direkt oder über Brückengruppen verbunden sind.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_{01} und R_{02} H darstellen.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substituenten für den Cycloolefinring um C_1-C_8-Alkyl oder -Alkoxy; C_1-C_4-Halogenalkyl oder -alkoxy; Halogen; -CN; $-NH_2$; Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen; Tertiäramino mit 3 bis 18 C-Atomen; $-C(O)-OR_{03}$ oder $-C(O)-NR_{03}R_{04}$ handelt, worin R_{03} und R_{04} unabhängig voneinander H, C_1-C_{18}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (a) R_{01} und R_{02} zusammen eine Bindung und A unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_{12}-Alkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_{12}-Heteroalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes

C_5-C_{12}-Cycloalkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_{12}-Alkenylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkenylen; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; oder
R_{01} und R_{02} unabhängig voneinander H oder C_1-C_6-Alkyl und A unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkenylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkdienylen; oder
R_{01} zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A eine Doppelbindung; R_{02} H oder C_1-C_6-Alkyl; und A unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_{12}-Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_{12}-Alkenylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkenylen; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkenylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; oder
R_{01} und R_{02} je zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A je eine Doppelbindung, und A unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Alkylen; unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_{12}-Heteroalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N; unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_{12}-Cycloalkylen; oder unsubstituiertes oder substituiertes C_4-C_{12}-Heterocycloalkylen mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N;
wobei an das Alkylen, Heteroalkylen, Cycloalkylen, Heterocycloalkylen, Alkenylen, Heteroalkenylen, Cycloalkenylen, Heterocycloalkenylen, Alkdienylen, Heteroalkdienylen, Cycloalkdienylen und Heterocycloalkdienylen gegebenenfalls Phenylen, C_4-C_8-Cycloalkylen oder C_4-C_8-Heterocycloalkylen ankondensiert ist.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
R_{01} und R_{02} zusammen eine Bindung und A unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_7-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6Alkenylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder

R_{01} und R_{02} unabhängig voneinander H oder C_1-C_4-Alkyl und A unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder
R_{01} zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A eine Doppelbindung; R_{02} H oder C_1-C_4-Alkyl; und A unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkenylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_2-C_6-Alkenylen oder unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkenylen; oder
R_{01} und R_{02} je zusammen mit einem endständigen C-Atom des Restes A je eine Doppelbindung und A unsubstituiertes oder substituiertes C_3-C_6-Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_5-C_7-Cycloalkylen bedeuten.

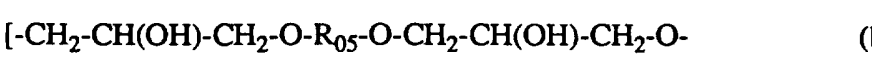
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um Homo- oder Copolymere handelt.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel (a) mindestens zu 5 Mol-% im Polymer enthalten sind, bezogen auf das Polymer.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel (a) zu 5 bis 100 Mol-% im Polymer enthalten sind.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren ausgewählt sind aus den Homo- und Copolymeren der linearen Polyepoxide, Polyester, Polyamide, Polyesteramide, Polyurethane und Polyharnstoffe, in denen die bivalenten Diepoxid-, Dicarbonsäure- oder Diisocyanatreste, oder in denen die bivalenten Diol- oder Diaminreste oder beide dieser Reste gespannte Cycloolefinreste enthalten, und die im Falle der Copolymeren von diesen bivalenten Resten verschiedene Diepoxid-, Dicarbonsäure- oder Diisocyanat-, Diol- oder Diaminreste enthalten.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyepoxide wiederkehrende Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (b), (c), (d) und (e)



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



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

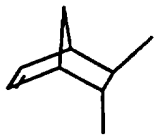
$[-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-R_{07}-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ (d),

$-R_{08}-O-$ (e),

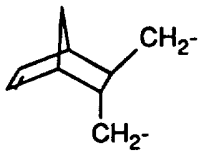
enthalten, mit der Massgabe, dass mindestens Strukturelemente der Formeln (b) oder (c) oder beide enthalten sind, worin R_{05} und R_{06} unabhängig voneinander ein bivalenter Rest eines gespannten Cycloolefins oder ein bivalenter Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{07} ein um die Glycidyloxygruppen verminderter bivalenter Rest eines Diglycidylethers und R_{08} ein um die Hydroxylgruppe verminderter bivalenter Rest eines Diols sind.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R_{05} und R_{06} unabhängig voneinander ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen darstellen.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R_{05} und R_{06} unabhängig voneinander einen Norbornenrest der Formeln (nr_1) oder (nr_2)



(nr_1)



(nr_2)

darstellen.

15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R_{07} und R_{08} C_2-C_{18}-Alkylen, Polyoxaalkylen mit 2 bis 50 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Oxyalkylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden bedeuten.

16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyester gleiche oder verschiedene Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (f), (g), (h) und (i) enthalten, wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (f) oder (g) oder beide zugegen sein müssen,

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

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

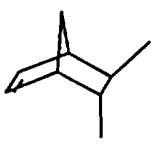
$-C(O)-R_{011}-C(O)-$ (h),

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

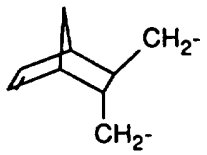
worin R_{09} und R_{010} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{011} einen um die Carboxylgruppen verminderter bivalenten Rest einer Dicarbonsäure und R_{012} einen um die Hydroxylgruppe verminderten bivalenten Rest eines Diols bedeuten.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R_{09} und R_{010} unabhängig voneinander ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen bedeuten.

18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R_{09} und R_{010} unabhängig voneinander einen Norbornenrest der Formeln (nr_1) oder (nr_2)



(nr_1)



(nr_2)

darstellen.

19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R_{011} C_2-C_{18}-Alkylen oder -Alkenylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen oder -Cycloalkenylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{18}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden bedeutet.

20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R_{012} C_2-C_{18}-Alkylen, Polyoxaalkylen mit 2 bis 50 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Oxyalkylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-

CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden bedeutet.

21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamide gleiche oder verschiedene Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (j), (k), (l) und (m) enthalten, wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (j) oder (k) oder beide zugegen sein müssen,

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

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

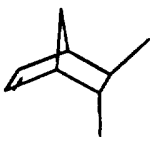
-C(O)-R_{015}-C(O)- (l),

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

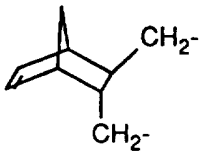
worin R_{013} und R_{014} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{015} einen um die Carboxylgruppen verminderten bivalenten Rest einer Dicarbonsäure und R_{016} einen um die Aminogruppen verminderten bivalenten Rest eines Diamins bedeuten.

22. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass R_{013} und R_{014} unabhängig voneinander ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen darstellen.

23. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass R_{013} und R_{014} unabhängig voneinander einen Norbornenrest der Formeln (nr_1) oder (nr_2)



(nr_1)



(nr_2)

bedeuten.

24. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass R_{015} C_2-C_{18}-Alkylen oder -Alkenylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen oder -Cycloalkenylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{18}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden bedeutet.

25. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass R_{016} C_2-C_{18}-Alkylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden darstellt.

26. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethane und Polyharnstoffe gleiche oder verschiedene Strukturelemente ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (n), (o), (p) und (q) enthalten, wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (n) oder (o) oder beide zugegen sein müssen,

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

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

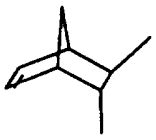
-C(O)-NH-R_{019}-NH-C(O)- (p),

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

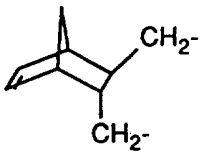
worin R_{017} und R_{018} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{019} einen um die Cyanatgruppen verminderten bivalenten Rest eines Diisocyanats und R_{020} einen um die Amino- oder Hydroxylgruppen verminderten bivalenten Rest eines Diamins oder eines Diols bedeuten, und die X_{02} unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen.

27. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass R_{017} und R_{018} ein- oder zweifach olefinisch ungesättigtes C_5-C_8-Cycloalkylen oder kondensiertes polycyclisches C_7-C_{18}-Cycloalkylen darstellen.

28. Zusammensetzung gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass R_{017} und R_{018} unabhängig voneinander Cyclopentenylen, Cycloheptenylen, Cyclooctenylen oder Norbornenreste der Formeln (nr_1) oder (nr_2)



(nr_1)



(nr_2)

bedeuten.

29. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass R_{019} C_2-C_{18}-Alkylen oder -Alkenylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen oder -Cycloalkenylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{18}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden darstellt.

30. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass R_{020} C_2-C_{18}-Alkylen, Polyoxaalkylen mit 2 bis 50 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Oxyalkylen, C_3-C_{12}-Cycloalkylen, C_5-C_8-Cycloalkylen-CH_2-, -CH_2-(C_5-C_8-Cycloalkylen)-CH_2-, C_6-C_{14}-Arylen, Bisphenylen, Benzylen, Xylylen, -C_6H_4-X_{01}-C_6H_4- mit X_{01} gleich O, S, SO, SO_2, CO, CO_2, NH, N(C_1-C_4-Alkyl), Alkyliden mit 1 bis 18 C-Atomen, oder C_5-C_7-Cycloalkyliden bedeutet.

31. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um solche mit einem Kohlenstoffrückgrat handelt.

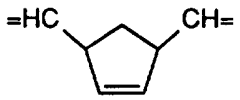
32. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um im wesentlichen oder vollständig lineare Metathesepolymerisate von kondensierten mindestens bicyclischen cycloaliphatischen Dienen handelt, die zwei olefinische Doppelbindungen in unterschiedlichen Ringen enthalten.

33. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere wiederkehrende Strukturelemente der Formel (r) enthalten,

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

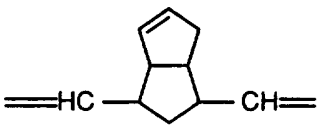
worin R_{021} C_2-C_{10}-Alkylen bedeutet, an das ein Cycloalkenylen mit insgesamt 5 bis 8 C-Atomen direkt oder über ein weiteres ankondensiertes Cycloalkylen mit 5 bis 8 C-Atomen ankondensiert ist.

34. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein lineares Polynorbornadien mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (r') darstellt,



(r'),

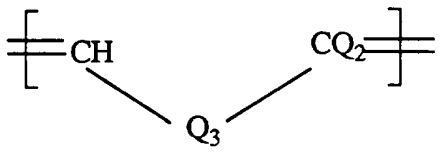
oder lineares Polydicyclopentadien mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (r'') darstellt,



(r''),

oder dass es sich um Copolymere mit diesen beiden wiederkehrenden Strukturelementen handelt.

35. Zusammensetzung gemäss Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer um ein lineares Copolymer mit einem wiederkehrenden Strukturelement der Formel (r), je einem oder beiden der Strukturelemente (r') und (r'') und Strukturelementen der Formel (r''')



(r''')

eines gespannten Cycloolefins handelt, worin

Q_3 ein lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkylen ist, das, gegebenenfalls mit Halogen, =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}-Alkyl, $R_1R_2R_3Si$-$(O)_u$-, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_4-X- substituiert ist ; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR_5-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO_2, $R_6R_7R_8Si$-$(O)_u$-, -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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO_2-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR_5-, -NR_{10}-C(O)-, -SO_2-O- oder -O-SO_2- stehen;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkoxy oder C_3-C_8-Cycloalkyl substituiert sind;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_3 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11}-X_2- darstellt;

R_{11} C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl oder C_7-C_{16}-Aralkyl bedeutet;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR_{12}- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

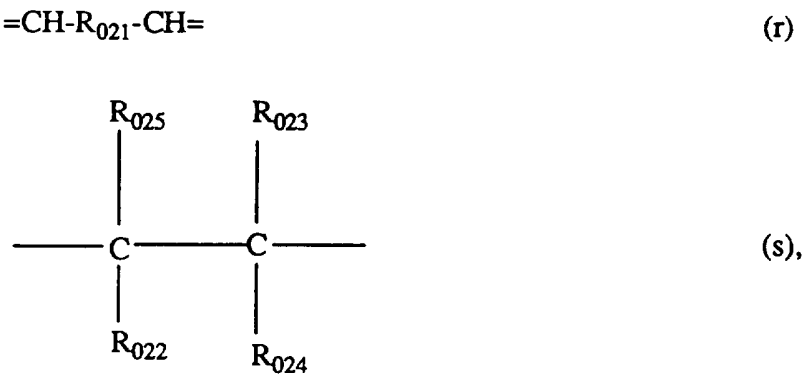
wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, -NO_2, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR_9- und -N= aus-

gewählt sind; und
R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

36. Zusammensetzung gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass Q_2 H darstellt.

37. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren mit einem Kohlenstoffrückgrat um Copolymere von gespannten Cycloolefinen mit kondensierten mindestens bicyclischen cycloaliphatischen Dienen, die wenigstens zwei olefinische Doppelbindungen in unterschiedlichen Ringen enthalten, und ethylenisch ungesättigten Comonomeren handelt.

38. Zusammensetzung gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere wiederkehrende Strukturelemente der Formel (r) und der Formel (s) enthalten,



worin R_{021} C_2-C_{10}-Alkylen bedeutet, an das ein Alkenylen mit 2 bis 6 C-Atomen direkt oder über einen ankondensierten Cycloalkylenring mit 5 bis 8 C-Atomen gebunden ist; R_{022} H, F, C_1-C_{12}-Alkyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl bedeutet; R_{023} H, F, Cl, CN oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt; R_{024} für H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -COOH, -C(O)OC_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2, C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl, -SO_3H oder -SO_3-C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Phenyl, -C(O)OH, -C(O)O-C_2-C_{12}-Hydroxyalkyl, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl steht; und R_{025} H, F oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt.

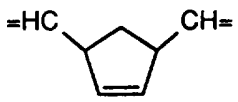
39. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass R_{022} H, F, C_1-C_4-Alkyl, -COOH oder -C(O)-C_1-C_6-Alkyl bedeutet.

40. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass R_{023} für H, F, Cl oder C_1-C_4-Alkyl steht.

41. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass R_{024} H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -COOH, -C(O)OC_1-C_{14}-Alkyl, -C(O)-NH_2, C(O)-NH-C_1-C_4-Alkyl, -SO_3H oder -SO_3-C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_4-Alkyl, -C(O)-NH_2, -C(O)O-C_2-C_6-Hydroxyalkyl oder -C(O)-NH-C_1-C_4-Alkyl darstellt.

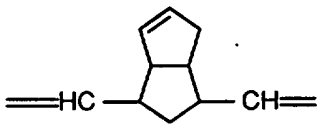
42. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass R_{025} H oder F bedeutet.

43. Zusammensetzung gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel (r) ausgewählt sind aus den Strukturelementen der Formel (r') und (r'')



(r'),

und

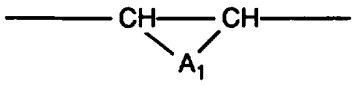


(r'').

44. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren mit einem Kohlenstoffrückgrat um Metathesepolymerisate oder Copolymere von gespannten Cycloolefinen mit einer Doppelbindung im Ring und olefinisch ungesättigten Comonomeren handelt, deren olefinische Doppelbindungen im Polymerrückgrat teilweise oder vollständig mit offenkettigen oder cyclischen 1,3-Dienen mit 4 bis 12 C-Atomen in einer Diels-Alder Reaktion zu Cycloalkenylenresten mit 6 bis 14 C-Atomen umgesetzt sind.

45. Zusammensetzung gemäss Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass 5 bis 80% der Doppelbindungen umgesetzt sind.

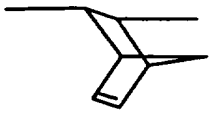
46. Zusammensetzung gemäss Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Metathesepolymerisate wiederkehrende Strukturelemente der Formel (t) enthalten,



(t),

worin A_1 mono- oder bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen bedeutet.

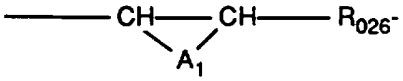
47. Zusammensetzung gemäss Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass das Strukturelement der Formel (t) Norborn-1,2-enylen der Formel (nr_3)



(nr_3)

darstellt.

48. Zusammensetzung gemäss Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass das Metathesepolymer wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (u)



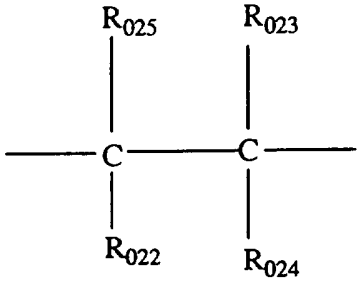
(u),

und wiederkehrende Strukturelemente der Formel (w)



(w),

enthält,
worin A_1 zusammen mit der -CH-CH-Gruppe für bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen steht und R_{026} C_1-C_{12}-Alkylen darstellt,
und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (s),



(s),

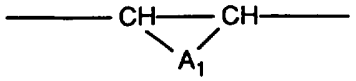
worin R_{022} H, F, C_1-C_{12}-Alkyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl bedeutet; R_{023} H, F, Cl, CN oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt; R_{024} für H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -COOH, -C(O)OC_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2, C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl, -SO_3H oder -SO_3-C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Phenyl, -C(O)OH, -C(O)O-C_2-C_{12}-Hydroxyalkyl, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl steht; und R_{025} H, F oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt.

49. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren mit einem Kohlenstoffrückgrat um Homo- und Copolymerisate von 1,3-Dienen und gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Monomeren handelt, deren olefinische Doppelbindungen im Polymerrückgrat teilweise oder vollständig mit offenkettigen oder cyclischen 1,3-Dienen mit 4 bis 12 C-Atomen in einer Diels-Alder Reaktion zu Cycloalkenylenresten mit 6 bis 14 C-Atomen umgesetzt sind.

50. Zusammensetzung gemäss Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass 5 bis 80% der Doppelbindungen umgesetzt sind.

51. Zusammensetzung gemäss Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass die 1,3-Diene ausgewählt sind aus der Gruppe 1,3-Butadien, Isopren und Chloropren.

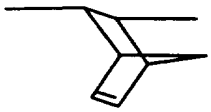
52. Zusammensetzung gemäss Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere wiederkehrende Strukturelemente der Formel (t) enthalten,



(t),

worin A_1 mono- oder bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen bedeutet.

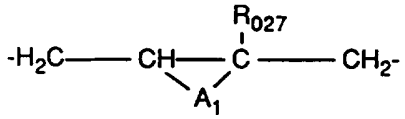
53. Zusammensetzung gemäss Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass das Strukturelement der Formel (t) Norborn-1,2-enylen der Formel (nr_3)



(nr_3)

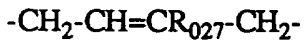
entspricht.

54. Zusammensetzung gemäss Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (y)



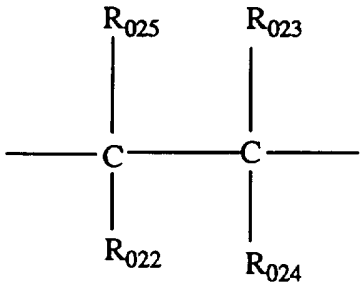
(y),

und wiederkehrende Strukturelemente der Formel (z)



(z),

enthält,
worin A_1 zusammen mit der -CH-CR_{027}-Gruppe für bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen steht und R_{027} H, Cl oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt,
und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (s),

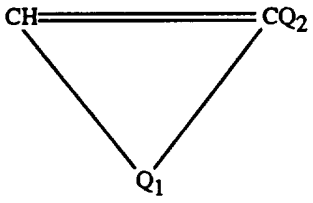


(s),

worin R_{022} H, F, C_1-C_{12}-Alkyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl bedeutet; R_{023} H, F, Cl, CN oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt; R_{024} für H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br,

C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -COOH, -C(O)OC_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2, C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl, -SO_3H oder -SO_3-C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Phenyl, -C(O)OH, -C(O)O-C_2-C_{12}-Hydroxyalkyl, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl steht; und R_{025} H, F oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt.

55. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die comonomeren gespannten Cycloolefine der Formel I entsprechen,



(I),

worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ_2-Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO_2, $R_1R_2R_3$Si-$(O)_u$-, -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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_4-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR_5-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO_2, $R_6R_7R_8$Si-$(O)_u$-, -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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO_2-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR_5-, -NR_{10}-C(O)-, -SO_2-O- oder -O-SO_2- stehen;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkoxy oder C_3-C_8-Cycloalkyl substituiert sind;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11}-X_2- darstellt;

R_{11} C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl oder C_7-C_{16}-Aralkyl bedeutet;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR_{12}- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, -NO_2, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR_9- und -N= ausgewählt sind; und

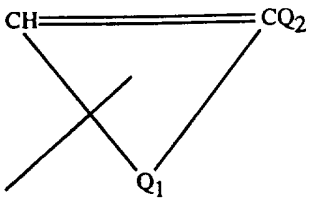
R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

56. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie comonomere polyfunktionelle gespannte Cycloolefine enthält, die der Formel (f1) entsprechen,

$$(T)_n\text{-}U \qquad (f1),$$

worin T den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, U für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt.

57. Zusammensetzung gemäss Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste T Cycloolefinresten der Formel (f2) entsprechen,



(f2),

worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$-Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_4-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder $-CO-NR_5-CO-$ substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si-(O)_u-$, -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}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Cyanoalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl, C_3-C_6-Heterocycloalkyl, C_3-C_{16}-Heteroaryl, C_4-C_{16}-Heteroaralkyl oder R_{13}-X_1- substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, $-SO_2-$, -O-C(O)-, -C(O)-O-, $-C(O)-NR_5-$, $-NR_{10}-C(O)-$, $-SO_2-O-$ oder $-O-SO_2-$ stehen;

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl, C_7-C_{16}-Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkoxy oder C_3-C_8-Cycloalkyl substituiert sind;

R_6, R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11}-X_2- darstellt;

R_{11} C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Halogenalkyl, C_1-C_{20}-Hydroxyalkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{16}-Aryl oder C_7-C_{16}-Aralkyl bedeutet;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR_{12}- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, -NO_2, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR_9- und -N= ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

58. Zusammensetzung gemäss Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet, dass U

(a) eine zweiwertige Brückengruppe der Formel (f5)

$$-X_5-R_{028}-X_6- \qquad (f5),$$

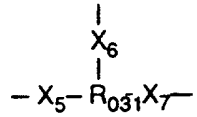
worin

X_5 und X_6 unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -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- oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

R_{028} C_2-C_{18}-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_5-C_8-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_6-C_{18}-Arylen oder C_7-C_{19}-Aralkylen, oder Polyoxaalkylen mit 2 bis 12 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Alkylen darstellt, und

R_{029} H oder C_1-C_6-Alkyl ist; oder

(b) eine dreiwertige Brückengruppe der Formel (f6)



(f6),

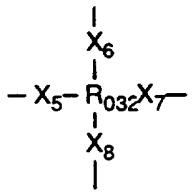
worin

X_5, X_6 und X_7 -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-, $-CH_2-O-C(O)-NH-$ oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

R_{031} einen dreiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 8 Ring-C-Atomen, oder einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten dreiwertigen araliphatischen Rest mit 7 bis 19 C-Atomen, oder einen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten dreiwertigen heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und

R_{031} H oder C_1-C_6-Alkyl ist; oder

(c) eine vierwertige Brückengruppe der Formel (f7) ist,



(f7),

worin

X_5, X_6, X_7 und X_8 -C(O)O-, $-CH_2-O(O)C-$ oder $-C(O)-NR_{029}-$ bedeuten, und

R_{032} einen vierwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 8 Ring-C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten araliphatischen Rest mit 7 bis 19 C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituierten heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und

R_{029} H oder C_1-C_6-Alkyl ist.

59. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Polymere und gegebenenfalls Monomere enthält, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut

sind.

60. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkomponentenkatalysator in einer Menge von 0,001 bis 20 Mol-% enthalten ist, bezogen auf die Menge des Monomers.

61. Zusammensetzung gemäss Anspruch 60, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkomponentenkatalysator in einer Menge von 0,01 bis 10 Mol-% enthalten ist, bezogen auf die Menge des Monomers.

62. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Einkomponenten-Katalysator
(a) eine Ruthenium- oder Osmiumverbindung enthält, die mindestens einen photolabilen an das Ruthenium- oder Osmiumatom gebundenen Liganden besitzt, und deren restliche Koordinationsstellen mit nicht-photolabilen Liganden abgesättigt sind; oder
(b) eine Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung enthält, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden hat, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält; oder
(c) eine Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung enthält, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind; oder
(d) eine Niob(V)- oder Tantal(V)verbindung enthält, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden hat, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält; oder
(e) eine Titan(IV)verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden hat, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält; oder
(f) eine Ruthenium- oder Osmiumverbindung enthält, die mindestens eine Phosphingruppe, mindestens einen photolabilen Liganden, und gegebenenfalls Neutralliganden an das Metallatom gebunden haben, wobei insgesamt 2 bis 5 Liganden gebunden sind, und die Säureanionen zum Ladungsausgleich enthält; oder
(g) eine zweiwertig-kationische Ruthenium- oder Osmiumverbindung enthält, mit einem Metallatom, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindung sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden

die Phenylgruppen mit C_1-C_{18}-Alkyl, C_1-C_{18}-Halogenalkyl oder C_1-C_{18}-Alkoxy substituiert sind.

63. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den photolabilen Liganden um Stickstoff (N_2), um unsubstituierte oder mit OH, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_6-C_{12}-Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder kondensierte Arene mit 6 bis 24 C-Atomen oder um unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 3 bis 22 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N; oder um unsubstituierte oder mit C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Nitrile mit 1 bis 22 C-Atomen handelt.

64. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den nicht-photolabilen Liganden um H_2O, H_2S, NH_3; gegebenenfalls halogenierte, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole oder Merkaptane mit 1 bis 18 C-Atomen, aromatische Alkohole oder Thiole mit 6 bis 18 C-Atomen, araliphatische Alkohole oder Thiole mit 7 bis 18 C-Atomen; aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Ketone, Aldehyde, Carbonsäureester, Lactone, gegebenenfalls N-C_1-C_4-mono- oder -dialkylierte Carbonsäureamide mit 2 bis 20 C-Atomen, und gegebenenfalls N-C_1-C_4-alkylierte Lactame; aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit 1 bis 20 C-Atomen; und gegebenenfalls substituierte Cyclopentadienyle handelt.

65. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62 dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- oder Osmiumverbindung der Formel IX entspricht

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

worin

Me Ruthenium oder Osmium;

n 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8;

L_1 einen photolabilen Liganden;

L_2, L_3, L_4, L_5 und L_6 unabhängig voneinander einen nicht-photolabilen oder einen photolabilen Liganden;

m 1, 2, 3, 4, 5, oder 6;

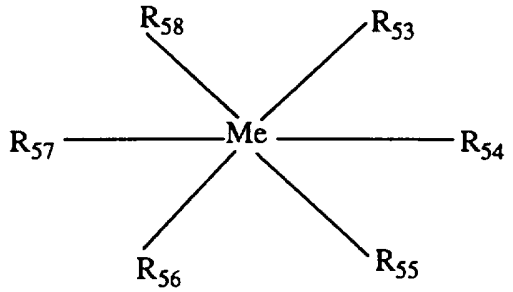
o, p, q, r, und s unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;
z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6 und z_7 unabhängig voneinander -4, -3, -2, -1, 0, +1 oder +2; und
L_7 ein nicht koordinierendes Kation oder Anion bedeuten;
wobei die Summe von m + o + p + q + r + s eine ganze Zahl von 2 bis 6 und t den Quotienten aus $(n + m \cdot z_1 + o \cdot z_2 + p \cdot z_3 + q \cdot z_4 + r \cdot z_5 + s \cdot z_6)/z_7$ bedeutet.

66. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen

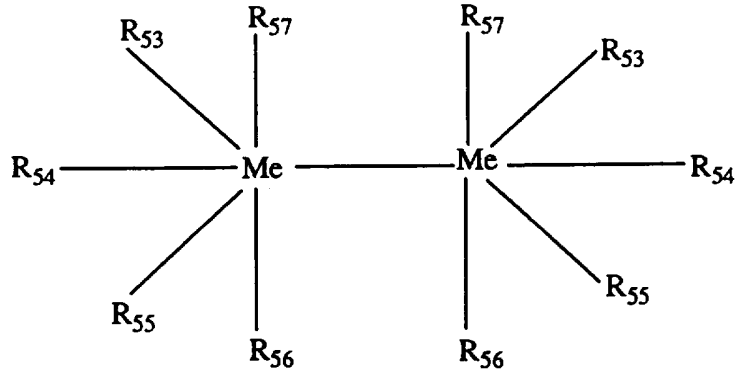
$$-CH_2-R \qquad (XI),$$

worin R H, $-CF_3$, $-SiR_{38}R_{39}R_{40}$, $-CR_{41}R_{42}R_{43}$, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_6-C_{16}-Aryl oder C_4-C_{15}-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;
R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_{12}-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl; und
R_{41}, R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander C_1-C_{10}- Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1-C_{10}-Alkoxy substituiert ist, oder R_{41} und R_{42} diese Bedeutung haben und R_{43} C_6-C_{10}-Aryl oder C_4-C_9-Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiert ist.

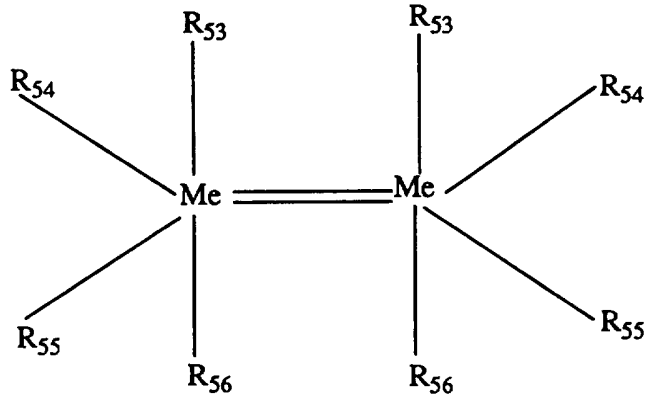
67. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Molybdän- oder Wolframverbindung einer der Formeln XII bis XIIc entspricht



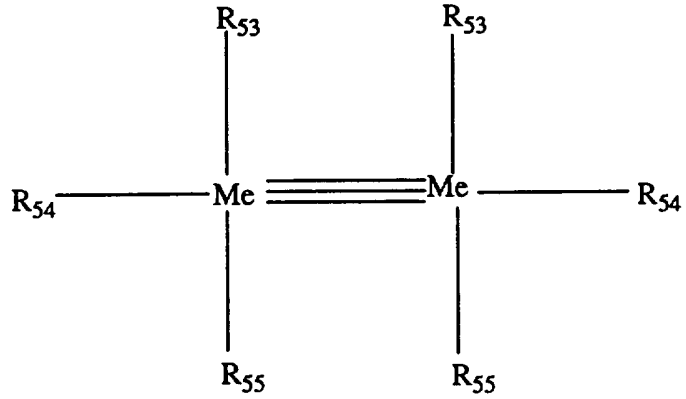
(XII),



(XIIa),



(XIIb),



(XIIc),

worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht;

mindestens zwei der Reste R_{53} bis R_{58} einen Rest $-CH_2-R$ der Formel XI gemäss Anspruch 66 bedeuten;

je zwei der übrigen Reste von R_{53} bis R_{58} =O oder =N-R_{44} bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen

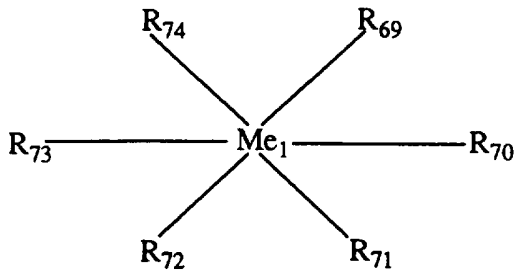
substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl-, C_1-C_6-Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet; und/oder
die übrigen Reste von R_{53} bis R_{58} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$- oder $R_{45}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin R_{45} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt.

68. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylmethylgruppe der Formel XIV entspricht

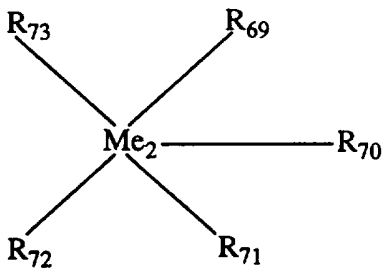
$$-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40} \qquad \text{(XIV)},$$

worin
R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_{18}-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten.

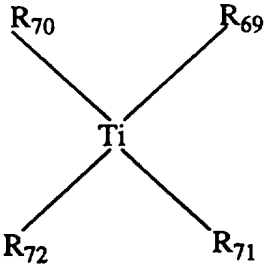
69. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindung einer der Formeln XV, XVa oder XVb entsprechen



(XV),



(XVa),



(XVb),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

einer der Reste R_{69} bis R_{74} einen Rest $-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40}$ der Formel XIV gemäss Anspruch 68 bedeutet;

wenigstens einer der Reste R_{69} bis R_{74} F, Cl oder Br darstellt;

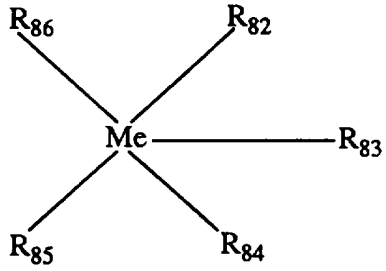
R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten;

in Formel XV zwei oder jeweils zwei und in Formel XVa zwei der übrigen Reste von R_{69} bis R_{74} je zusammen =O oder =N-R_{44} bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt, und

die übrigen Reste Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$- oder $R_{45}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; oder

in den Formeln XV, XVa und XVb die übrigen Reste unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$- oder $R_{45}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

70. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Niob- oder Tantalverbindung der Formel XVIII entspricht



(XVIII),

worin

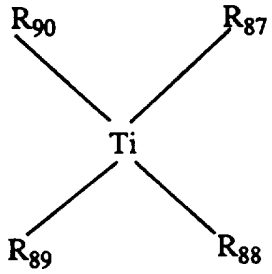
Me für Nb(V) oder Ta(V) steht,

mindestens zwei der Reste R_{82} bis R_{86} einen Rest -CH_2-R der Formel XI gemäss Anspruch 66 bedeuten;

zwei der übrigen Reste von R_{82} bis R_{86} zusammen =O oder =N-R_{44} bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt; und/oder

die übrigen Reste von R_{82} bis R_{86} unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

71. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titan(IV)verbindung der Formel XX entspricht



(XX),

worin

mindestens zwei der Reste R_{87} bis R_{90} einen Rest -CH_2-R der Formel XI gemäss Anspruch 66 bedeuten; und

die übrigen Reste R_{87} bis R_{90} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$-, $R_{45}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5- oder C_6-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

72. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden den Formeln XXIII oder XXIIIa entsprechen

$$PR_{91}R_{92}R_{93} \qquad \text{(XXIII)},$$

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

worin R_{91}, R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1-C_{20}-Alkyl, C_1-C_{20}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_4-C_{12}-Cycloalkyl oder Cycloalkoxy, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_6-C_{16}-Aryl oder C_6-C_{16}-Aryloxy, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_7-C_{16}-Aralkyl oder C_7-C_{16}-Aralkyloxy darstellen; die Reste R_{91} und R_{92} gemeinsam unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen, oder Tetra- oder Pentamethylendioxyl bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phenylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen, oder Tetra- oder Pentamethylendioxyl darstellen, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes und in den 1,2- und 3,4-Stellungen mit 1,2-Phenylen kondensiertes Tetramethylendioxyl darstellen, und R_{93} die zuvor angegebene Bedeutung hat; und
Z_1 lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_2-C_{12}-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

73. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- oder Osmiumverbindung einer der Formeln XXV bis XXVf entspricht

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

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

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

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

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

worin
Me für Ru oder Os steht;
Z in Formeln XXV bis XXVe $H^{\ominus}$, Cyclopentadienyl, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $BF_4^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $SbF_6^{\ominus}$, $AsF_6^{\ominus}$, $CF_3SO_3^{\ominus}$, C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$, 4-Methyl-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$, 3,5-Dimethyl-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$, 2,4,6-Trimethyl-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$ und 4-CF_3-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$ und in Formel XXVf $H^{\ominus}$, Cyclopentadienyl, $BF_4^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $SbF_6^{\ominus}$, $AsF_6^{\ominus}$, $CF_3SO_3^{\ominus}$, C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$, 4-Methyl-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$, 2,6-Dimethyl-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$, 2,4,6-Trimethyl-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$ oder 4-CF_3-C_6H_5-$SO_3^{\ominus}$ bedeutet;
R_{94}, R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl oder Phenyloxy oder Benzyloxy darstellen;
L_8 unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -OH, -F oder Cl substituiertes C_6-C_{16}-Aren oder C_5-C_{16}-Heteroaren darstellt;
L_9 C_1-C_6-Alkyl-CN, Benzonitril oder Benzylnitril bedeutet; und
L_{10} H_2O oder C_1-C_6-Alkanol ist.

74. Zusammensetzung gemäss Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- oder Osmiumverbindung einer der Formeln XXVI, XXVIa, XXVIb, XXVIc und XXVId entspricht

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

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

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

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

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

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

worin
Me für Ru oder Os steht;
Y_1 das Anion einer einbasigen Säure bedeutet;
L_{11} ein Phosphin der Formel XXIII oder XXIIIa gemäss Anspruch 72 darstellt,
L_{12} einen Neutralliganden bedeutet;
L_{13} unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt; und
L_{14} für CO steht.

75. Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerisate durch Metathesepolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung aus
(a) einer katalytischen Menge eines Einkomponenten-Katalysators für die Metathesepolymerisation und
(b) mindestens ein Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen,
(c) durch Erwärmen polymerisiert,
(d) durch Bestrahlung polymerisiert,
(e) durch Erwärmung und Bestrahlung polymerisiert,
(f) durch kurzzeitige Erwärmung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Bestrahlung beendet, oder
(g) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

76. Verfahren gemäss Anspruch 75, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung bei einer Temperatur von 50 bis 300°C durchgeführt wird.

77. Vernetzte Metathesepolymerisate aus mindestens einem Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen.

78. Beschichtetes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Substrat eine Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 aufgebracht ist.

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

79. Beschichtetes Trägermaterial mit einer vernetzten Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1.

80. Formkörper aus vernetzten Metathesepolymeren aus mindestens einem Polymer mit im Polymerrückgrat gebundenen gespannten Cycloalkenylenresten alleine oder in Mischung mit gespannten Cycloolefinen.

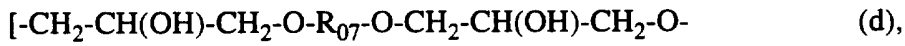
81. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Materialien oder Reliefabbildungen auf Trägermaterialien, bei dem man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 und gegebenenfalls ein Lösungsmittel als Schicht auf einem Träger aufbringt, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation bestrahlt oder erwärmt, oder die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt und anschließend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt, und das erhaltene Reliefbild gegebenenfalls nachtempert.

82. Polyepoxide mit wiederkehrenden Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (b), (c), (d) und (e)

(b),



(c),



(d),



(e),

mit der Massgabe, dass mindestens Strukturelemente der Formeln (b) oder (c) oder beide enthalten sind, worin R_{05} und R_{06} unabhängig voneinander ein bivalenter Rest eines gespannten Cycloolefins oder ein bivalenter Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{07} ein um die Glycidyloxygruppen verminderter bivalenter Rest eines Diglycidylethers und R_{08} ein um die Hydroxylgruppe verminderter bivalenter Rest eines Diols sind.

83. Polyester mit gleichen oder verschiedenen Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (f), (g), (h) und (i), wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (f) oder (g) oder beide zugegen sein müssen,

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

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

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

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

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

worin R_{09} und R_{010} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{011} einen um die Carboxylgruppen verminderter bivalenten Rest einer Dicarbonsäure und R_{012} einen um die Hydroxylgruppe verminderten bivalenten Rest eines Diols bedeuten.

84. Polyamide mit gleichen oder verschiedenen Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (j), (k), (l) und (m), wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (j) oder (k) oder beide zugegen sein müssen,

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

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

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

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

worin R_{013} und R_{014} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{015} einen um die Carboxylgruppen verminderten bivalenten Rest einer Dicarbonsäure und R_{016} einen um die Aminogruppen verminderten bivalenten Rest eines Diamins bedeuten.

85. Polyurethane und Polyharnstoffe oder deren Mischpolymere mit gleichen oder verschiedenen Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe von Strukturelementen der Formeln (n), (o), (p) und (q), wobei wenigstens die Strukturelemente der Formeln (n) oder (o) oder beide zugegen sein müssen,

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

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

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

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

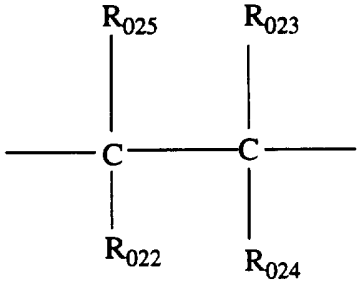
$$-X_{02}-R_{020}-X_{02}- \quad (q),$$

worin R_{017} und R_{018} unabhängig voneinander einen bivalenten Rest eines gespannten Cycloolefins oder einen bivalenten Rest mit einem gespannten Cycloolefin, R_{019} einen um die Cyanatgruppen verminderten bivalenten Rest eines Diisocyanats und R_{020} einen um die Amino- oder Hydroxylgruppen verminderten bivalenten Rest eines Diamins oder eines Diols bedeuten, und die X_{02} unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen.

86. Copolymere von gespannten Cycloolefinen mit kondensierten mindestens bicyclischen cycloaliphatischen Dienen, die wenigstens zwei olefinische Doppelbindungen in unterschiedlichen Ringen enthalten, und ethylenisch ungesättigten Comonomeren, mit Ausnahme von Copolymeren des Norbornens mit Ethylen und gegebenfalls weiteren olefinischen Comonomeren.

87. Copolymere gemäss Anspruch 86, dadurch gekennzeichnet, dass sie wiederkehrende Strukturelemente der Formel (r) und der Formel (s) enthalten

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



(s),

worin

R_{021} C_2-C_{10}-Alkylen bedeutet, an das ein Alkenylen mit 2 bis 6 C-Atomen direkt oder über einen ankondensierten Cycloalkylenring mit 5 bis 8 C-Atomen gebunden ist;

R_{022} H, F, C_1-C_{12}-Alkyl, -COOH, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl oder

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

-C(O)-NH_2 bedeutet;

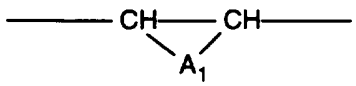
R_{023} H, F, Cl, CN oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt;

R_{024} für H, F, Cl, CN, OH, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_{12}-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit OH, Cl, Br, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, -C(O)OC_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2, -SO_3H, -COOH, C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl oder -SO_3-C_1-C_{12}-Alkyl substituiertes Phenyl, -C(O)OH, -C(O)O-C_2-C_{12}-Hydroxyalkyl, -C(O)O-C_1-C_{12}-Alkyl, -C(O)-NH_2 oder -C(O)-NH-C_1-C_{12}-Alkyl steht; und

R_{025} H, F oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt.

88. Polymere mit einem Kohlenstoffrückgrat, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Metathesepolymerisate von gespannten Cycloolefinen mit einer Doppelbindung im Ring, oder copolymere Metathesepolymerisate von gespannten Cycloolefinen mit einer Doppelbindung im Ring und olefinisch ungesättigten Comonomeren handelt, deren olefinische Doppelbindungen im Polymerrückgrat teilweise oder vollständig mit offenkettigen oder cyclischen 1,3-Dienen mit 4 bis 12 C-Atomen in einer Diels-Alder Reaktion zu Cycloalkenylenresten mit 6 bis 14 C-Atomen umgesetzt sind.

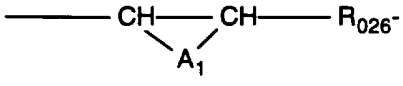
89. Polymere gemäss Anspruch 88, dadurch gekennzeichnet, dass die Metathesepolymerisate wiederkehrende Strukturelemente der Formel (t) enthalten,



(t),

worin A_1 mono- oder bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen bedeutet.

90. Polymere gemäss Anspruch 88, dadurch gekennzeichnet, dass das Metathesepolymer wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (u)



(u),

und wiederkehrende Strukturelemente der Formel (w)



(w),

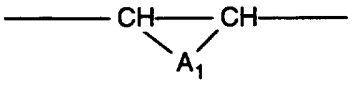
worin A_1 zusammen mit der -CH-CH-Gruppe für bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen steht

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

und R_{026} C_1-C_{12}-Alkylen darstellt,
und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (s) gemäss Anspruch 87.

91. Polymere mit einem Kohlenstoffrückgrat, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Homo- und Copolymerisate von 1,3-Dienen und gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Monomeren handelt, deren olefinische Doppelbindungen im Polymerrückgrat teilweise oder vollständig mit offenkettigen oder cyclischen 1,3-Dienen mit 4 bis 12 C-Atomen in einer Diels-Alder Reaktion zu Cycloalkenylenresten mit mit 6 bis 14 C-Atomen umgesetzt sind.

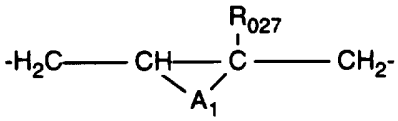
92. Polymere gemäss Anspruch 91, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere wiederkehrende Strukturelemente der Formel (t) enthalten,



(t),

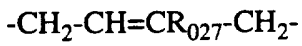
worin A_1 mono- oder bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen bedeutet.

93. Polymere gemäss Anspruch 92, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (y)



(y),

und wiederkehrende Strukturelemente der Formel (z)



(z),

worin A_1 zusammen mit der -CH-CR_{027}-Gruppe für bicyclisches C_5-C_8-Cycloalkenylen steht und R_{027} H, Cl oder C_1-C_{12}-Alkyl darstellt,
und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (s) gemäss Anspruch 87.

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA/EP

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ›nal Application No
PCT/EP 96/00195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 467 115 (GEN ELECTRIC) 22 January 1992 see claim 1 ---	
A	MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 195, 1994, BASEL CH, pages 2875-2885, XP000461355 GRUTKE S. ET ALL.: "Poly(phenylene oxide) macromonomers for graft copolymer synthesis via ring-opening olefin metathesis polymerization." -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 May 1996	05.06.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

..formation on patent family members

Intern. ..al Application No
PCT/EP 96/00195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0467115	22-01-92	US-A- 5100972	31-03-92
		DE-D- 69115147	18-01-96
		JP-A- 4226530	17-08-92
		US-A- 5162449	10-11-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00195

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 467 115 (GEN ELECTRIC) 22.Januar 1992 siehe Anspruch 1 ---	
A	MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, Bd. 195, 1994, BASEL CH, Seiten 2875-2885, XP000461355 GRUTKE S. ET ALL.: "Poly(phenylene oxide) macromonomers for graft copolymer synthesis via ring-opening olefin metathesis polymerization." -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13.Mai 1996	05.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Stienon, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. ...ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0467115	22-01-92	US-A- 5100972	31-03-92
		DE-D- 69115147	18-01-96
		JP-A- 4226530	17-08-92
		US-A- 5162449	10-11-92