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 :
C09D 4/00, C08F 38/00, C08G 61/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/19540

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Juni 1996 (27.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04866

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. December 1995 (11.12.95)

(30) Prioritätsdaten:
3852/94 21. December 1994 (21.12.94) 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)*: VAN DER SCHAAF, Paul, Adriaan [NL/CH]; Impasse du Castel 9, CH-1700 Fribourg (CH). HAFNER, Andreas [CH/CH]; Bendenweg 3, CH-3177 Laupen (CH). MÜHLEBACH, Andreas [CH/CH]; Les Grands Esserts 7, CH-1782 Belfaux (CH).

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

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, 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), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).

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

(54) Title: POLYMERISABLE ACETYLENE COMPOSITION AND ACETYLENE PHOTOPOLYMERISATION PROCESS

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUSAMMENSETZUNG MIT ACETYLENEN UND VERFAHREN ZUR PHOTOPOLYMERISATION VON ACETYLENEN

(57) Abstract

Compositions of at least one non-volatile acetylene isolated or associated to a tight cycloolefin and catalytic amounts of a metathesis polymerisation catalyst are characterised in that they contain at least a single-component catalyst from the group of molybdenum, tungsten, niobium or tantalum compounds that contain (a) at least two methyl groups or two monosubstituted methyl groups without α-hydrogen atoms in the substituent, or (b) at least one halogen and only one silylmethyl group bound to the metal. These storage stable compositions may be polymerised by exposure to actinic radiation or by a short exposure to actinic radiation followed by thermosetting. Moulded bodies, films, coatings and relief prints may be produced with these polymers.

(57) Zusammenfassung

Zusammensetzungen aus mindestens einem nichtflüchtigen Acetylen alleine oder zusammen mit einem gespannten Cycloolefin und katalytischen Mengen eines Katalysators zur Metathesepolymerisation, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mindestens einen Einkomponentenkatalysator aus der Gruppe Molybdän-, Wolfram-, Niob- oder Tantalverbindungen enthalten, die (a) entweder mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten, oder (b) wenigstens ein Halogen und nur eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden enthalten. Die lagerstabilen Zusammensetzungen sind durch Einwirkung aktinischer Strahlung ode kurzzeitiger Bestrahlung und anschliessender thermischer Härtung polymerisierbar. Aus den Polymeren können Formkörper, Filme, Beschichtungen und Reliefabbildungen hergestellt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**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
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Polymerisierbare Zusammensetzung mit Acetylenen und Verfahren zur Photopolymerisation von Acetylenen

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen mit nichtflüchtigen Acetylenen und photokatalytischen Mengen eines Molybdän-, Wolfram-, Niob- oder Tantalkatalysators, der entweder mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten, oder wenigstens ein Halogen und nur eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden enthält; ein Photopolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacetylenen; ein Zweistufenverfahren zur Photopolymerisation und anschliessenden thermischen Polymerisation von nichtflüchtigen Acetylenen; Trägermaterialien mit wenigstens einer Schicht, enthaltend nichtflüchtige Acetylene zusammen mit einer katalytischen Menge dieses Katalysators; und Trägermaterialien mit wenigstens einer Schicht aus nichtflüchtigen Polyacetylenen oder einer Reliefstruktur aus Polyacetylenen.

Voronkov et al. [Voronkov, M.G., Pukhnarevich, V.B., Sushchinskaya, S.P., Annenkova, V.Z., Annenkova, V.M., Andreeva, N.J., J. Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 18:53-57 (1980)] beschreiben die Polymerisation von Acetylen und substituierten Acetylenen unter Verwendung von Molybdän- und Wolframhalogeniden in 1,2-Dichlorethan. Masuda et al. [Masuda, T., Okano, Y., Kuwane, Y., Higashimura, T., Polymer Journal 12:907-913 (1980)] beschreiben die gleiche Reaktion in weiteren halogenierten Lösungsmitteln oder in Kohlenwasserstoffen. Die Katalysatoren sind so reaktiv, dass die Polymerisatbildung bei Raumtemperatur oder sogar tieferen Temperaturen stattfindet. Die Zusammensetzungen sind daher schwierig zu verarbeiten und haben demgemäss keinerlei Bedeutung erlangt.

Masuda et al. [Masuda, T., Kawasaki, M., Okano, Y., Higashimura, T., Polymer Journal 14:371-377 (1982)] erwähnen, dass mit Cokatalysatoren wie zum Beispiel Tetraphenylzinn oder Triethylaluminium die Reaktivität der Molybdän- und Wolframhalogenide bei der Polymerisation von Acetylenen gesteigert werden kann. Ferner wird beschrieben, dass Molybdän- und Wolframhexacarbonyl nach einer Bestrahlung mit UV-Licht während einer Stunde in Gegenwart von CCl_4 ein für die Polymerisation von Acetylenen aktives Katalysatorsystem bilden.

Tamura et al. [Tamura, K., Masuda, T., Higashimura, T., Polymer Bulletin 32:289-296 (1994)] beschreiben, dass Molybdän- und Wolframhexacarbonyl zusammen mit Lewis-

säuren nach der Bestrahlung mit UV-Licht wirksame Initiatoren für die Polymerisation von Acetylenen darstellen.

Gita und Sundarajan [Gita, B., Sundarajan, G., Tetrahedron Letters 34:6123-6126 (1993)] beschreiben die Herstellung von Blockcopolymerisaten durch Metathesepolymerisation von Norbornen und Phenylacetylen unter Verwendung von UV-bestrahltem $W(CO)_6/CCl_4$. Die Herstellung von statischen Polymeren aus Norbornen und Phenylacetylen ist zuvor von Masuda et al. [Masuda, T., Yoshida, T., Makio, H., Rahman, M.Z.A., Higashimura, T., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 503-504 (1991)] beschrieben worden.

Über eine direkte Photopolymerisation von gegebenenfalls substituierten Acetylenen allein oder zusammen mit gespannten Cycloolefinen ist in der Fachwelt noch nichts bekannt geworden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass nichtflüchtige Acetylene allein oder zusammen mit bestimmten Einkomponentenkatalysatoren unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss lagerstabile Zusammensetzungen darstellen, die durch Einwirkung von aktinischer Strahlung einer Metathesepolymerisation beziehungsweise -copolymerisation unterliegen, wobei die Polymerisate in kurzen Reaktionszeiten und guten bis sehr guten Ausbeuten gebildet werden. Es wurde ferner gefunden, dass es überraschend genügt, die Polymerisation durch Bestrahlung zu initiieren und dann unter Einwirkung von Wärme fortzusetzen. Es wurde auch noch überraschend gefunden, dass die Polymerisation ohne Lösungsmittel durchgeführt werden kann, was breitere Anwendungsmöglichkeiten erschliesst, zum Beispiel die direkte Herstellung von Formteilen durch Massepolymerisation.

Ein Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung aus mindestens einem nichtflüchtigen Acetylen alleine oder zusammen mit einem gespannten Cycloolefin und katalytischen Mengen eines Katalysators zur Metathesepolymerisation, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens einen Einkomponentenkatalysator aus der Gruppe Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen enthält, die (a) entweder mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten oder (b) wenigstens ein Halogen und nur eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden enthalten.

Bei den Cycloolefinen handelt es sich bekanntermeise um gespannte Ringe. Cyclohexen

kann generell mit Olefin-Metathese nicht polymerisiert werden. Diese Ausnahme ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Ivin [Ivin, K.J. in: Ivin, K.J., Saegusa, T. (Hrsg.), Ring-Opening Polymerisation 1:139-144 Elsevier Applied Science Publishers, London und New York (1984)] beschrieben.

Geeignete Acetylene entsprechen zum Beispiel der Formel I

$$R_a\text{-}C{\equiv}C\text{-}R_b \qquad (I),$$

worin

R_a unsubstituiertes oder mit Halogen, -OH, -CN, $-NH_2$, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkyl-O-, C_1-C_6-Alkyl-C(O)NH-, $-NH(C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl})$, $-N(C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl})_2$, C_1-C_6-Alkyl-S-, C_1-C_6-Alkyl-C(O)O-, $-C(O)\text{-}NH_2$, C_1-C_6-Alkyl-OC(O)- oder C_1-C_6-Alkyl-NHC(O)-substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_3-C_{12}-Cycloalkyl, (C_3-C_{12}-Cycloalkyl)-C_1-C_{12}-alkyl, C_6-C_{18}-Aryl, C_7-C_{19}-Aralkyl, C_1-C_{20}-Alkoxy, C_3-C_{12}-Cycloalkoxy, (C_3-C_{12}-Cycloalkyl)-C_1-C_{12}-alkoxy, C_6-C_{18}-Aryloxy, C_7-C_{19}-Aralkyloxy, C_3-C_9-Heterocycloalkyl mit 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, N und S, oder C_3-C_{15}-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, N und S darstellt, oder R_a $-(O)_k\text{-}SiR_cR_dR_e$, C_1-C_{18}-Alkyl-OC(O)-, $-C(O)\text{-}NH_2$ oder C_1-C_{18}-Alkyl-NHC(O)- bedeutet;

R_b für Wasserstoff steht oder unabhängig die Bedeutung von R_a hat;

R_c, R_d und R_e unabhängig voneinander C_1-C_{18}-Alkyl, C_1-C_{18}-Alkoxy, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkoxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Benzyl oder Benzyloxy bedeuten; und k für 0 oder 1 steht.

Bevorzugte Substituenten für R_a und R_b sind -OH, -F, -Cl, -CN, C_1-C_4-Alkyl und C_1-C_4-Alkoxy, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl und n-, i- oder t-Butyl.

R_a und R_b enthalten als Alkyl bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 8 C-Atome, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform R_a und R_b unabhängig voneinander für verzweigtes Alkyl stehen. Beispiele sind 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.

Bei R_a und R_b als 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.

Bei R_a und R_b als Cycloalkyl-alkyl handelt es sich bevorzugt um C_5-C_8-Cycloalkyl-CH_2-, C_5-C_8-Cycloalkyl-$CH(CH_3)$- oder C_5-C_8-Cycloalkyl-$C(CH_3)_2$-, besonders um C_5- oder C_6-Cycloalkyl-CH_2. Einige Beispiele sind Cyclopropyl-CH_2-, Dimethylcyclopropyl-CH_2-, Cyclobutyl-CH_2-, Cyclopentyl-CH_2-, Cyclopentyl-$C(CH_3)_2$-, Methylcyclopentyl-CH_2-, Cyclohexyl-CH_2-, Cyclohexyl-$CH(CH_3)$-, Cyclohexyl-$C(CH_3)_2$-, Cycloheptyl-CH_2- und Cyclooctyl-CH_2-.

R_a und R_b enthalten als Aryl bevorzugt 6 bis 14 und besonders bevorzugt 6 bis 10 C-Atome. Es kann sich beispielsweise um Phenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Chlorphenyl, Fluorphenyl, Methoxyphenyl und Dimethoxyphenyl, Pentalin, Inden, Naphthalin, Azulin oder Anthracen handeln. Besonders bevorzugt ist unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl.

R_a und R_b enthalten als Aralkyl 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 und α,α-Dimethylbenzyl. Besonders bevorzugt ist unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl wie zum Beispiel Benzyl, Methylbenzyl, Dimethylbenzyl, Trimethylbenzyl, α-Methylbenzyl und α,α-Dimethylbenzyl.

R_a und R_b enthalten als Heterocycloalkyl 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, von denen sich R_a und R_b als einwertige Reste ableiten. Das Heterocycloalkyl ist bevorzugt über eines seiner C-Atome an den Acetylenrest gebunden.

R_a und R_b enthalten als Heteroaryl 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 und Chinolin handeln, von denen sich R_a und R_b als einwertige Reste ableiten. Das Heteroaryl ist bevorzugt über eines seiner C-Atome an den Acetylenrest gebunden.

Wenn R_a und R_b Alkoxy, Cycloalkoxy, (Cycloalkyl)-alkoxy, Aryloxy oder Aralkyloxy darstellen, gelten für die Kohlenwasserstoffgruppen in den Oxyresten die gleichen bevorzugten Ausführungsformen wie sie zuvor für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl, Aryl und Aralkyl angegeben sind.

Bedeuten R_c, R_d und R_e Alkyl oder Alkoxy, so kann es 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. Besonders bevorzugt als Alkoxy sind Methoxy und Ethoxy.

Bevorzugte Substituenten für R_c, R_d und R_e als Phenyl, Phenyloxy, Benzyl und Benzyloxy sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten R_c, R_d und R_e C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Phenyl oder Benzyl.

In der Formel $-(O)_k-SiR_cR_dR_e$ steht k bevorzugt für 0.

Einige Beispiele für die Gruppe R_a der Formel $-(O)_k-SiR_cR_dR_e$ sind $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, $-Si(C_6H_5)_3$, $-Si(C_2H_5)_3$, $-Si(n\text{-}C_3H_7)_3$, $-Si(n\text{-}C_4H_9)_3$, $-Si(CH_3)_2(n\text{-}C_4H_9)$, $-Si(CH_3)_2(t\text{-}C_4H_9)$, $-Si(CH_3)_2(C_2H_5)$, $-Si(CH_3)_2[C(CH_3)_2CH(CH_3)_2]$, $-Si(OC_6H_5)_3$, $-Si(CH_3)_2(n\text{-}C_{12}H_{25})$, $-Si(CH_3)_2(n\text{-}C_{18}H_{37})$, $-Si(CH_2\text{-}C_6H_5)_3$, $-Si(C_6H_5)(CH_3)_2$, $-Si(CH_2\text{-}C_6H_5)(CH_3)_2$ und $-Si(OCH_2\text{-}C_6H_5)_3$. Ganz besonders bevorzugt ist $-Si(CH_3)_3$.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt zumindest eine der Gruppen R_a und R_b eine sterisch anspruchsvolle Gruppe dar, wie zum Beispiel cyclische Reste und besonders sekundäre oder tertiäre Alkylreste.

Einige Beispiele für Actylene der Formel I sind $CH_3\text{-}C{\equiv}CH$, $CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$, $C_2H_5\text{-}C{\equiv}CH$, n- oder i-$C_3H_7\text{-}C{\equiv}CH$, n-, i- oder t-$C_4H_9\text{-}C{\equiv}CH$, t-$C_4H_9\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$, $C_4H_9\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_4H_9$, $C_6H_{11}\text{-}C{\equiv}CH$, $C_6H_5\text{-}C{\equiv}CH$, $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$, $HC{\equiv}C\text{-}Si(CH_3)_3$, $(H_3C)_3Si\text{-}C{\equiv}C\text{-}Si(CH_3)_3$, $CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}Si(CH_3)_3$, t-$C_4H_9O\text{-}C{\equiv}CH$ und $HC{\equiv}C\text{-}Si(OCH_3)_3$.

Ganz besonders bevorzugte Acetylene sind t-Butylacetylen, Trimethylsilylacetylen und Methyl-trimethylsilylacetylen.

Die Acetylene der Formel I sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Acetylene der Formel I können alleine oder zusammen mit gespannten Cycloolefinen als Comonomere einer Photometathesepolymerisation unterworfen werden.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann daher zusätzlich nichtflüchtige gespannte Cycloolefine als Comonomere enthalten. So ist es möglich, die Eigenschaften der Polymere gezielt zu modifizieren. Die Menge an Comonomeren kann zum Beispiel von 0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 95 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, und insbesondere bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% betragen, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

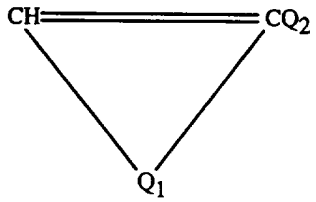
Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte, und/oder überbrückte und/oder direkt oder über eine Brückengruppe verbundene Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel 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 und polycyclischen 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 Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframverbindungen nicht beeinträchtigen. Bei den Cycloolefinen handelt es sich um gespannte Ringe beziehungsweise Ringsysteme.

Thermostabilität bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die photokatalytisch aktiven Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindungen unter Erwärmen keine aktiven Spezies für die Metathese-Polymerisation bilden. Der Katalysator kann zum Beispiel bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur wie etwa + 40°C innerhalb von Wochen unter Lichtausschluß keine 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.-% Molybdän-, Wolfram-, Niob- oder Tantalkatalysator 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.

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.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Cycloolefine der Formel II



(II),

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.

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.

Besonders geeignete Verbindungen der Formel II sind jene, worin Q_2 Wasserstoff bedeutet.

Ferner sind Verbindungen der Formel II 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, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Ringsystem handeln kann.

Mit besonderem Vorteil enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung Verbindungen der Formel II, 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 Heteroaralkyl-

gruppen 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 II 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;

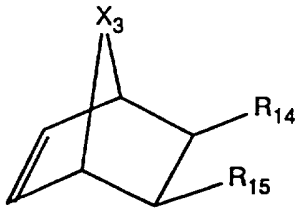
R_4 und R_{13} unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Hydroxyalkyl oder C_3-C_6-Cycloalkyl bedeuten;

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 das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Norbornen und Norbornenderivaten. Von diesen Norbornenderivaten sind diejenigen besonders bevorzugt, die entweder der Formel III



(III),

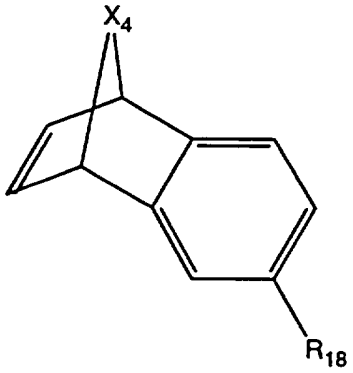
worin

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 IV



(IV)

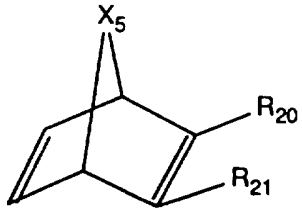
worin

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 V



(V),

worin

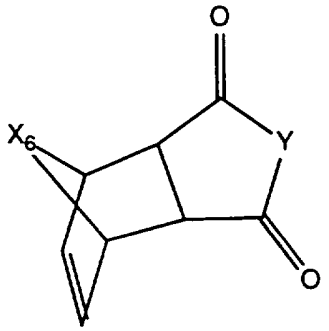
X_5 $-CHR_{22}-$, Sauerstoff oder Schwefel;

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 VI entsprechen,

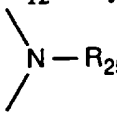


(VI),

worin

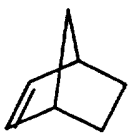
X_6 -CHR_{24}-, Sauerstoff oder Schwefel;

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

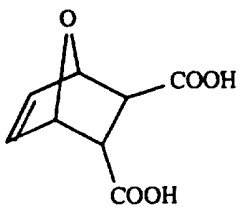
Y Sauerstoff oder  ; und

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

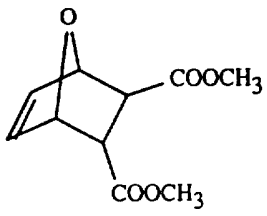
Folgende Verbindungen sind für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren besonders gut geeignet, wobei bi- und polycyclische Systeme durch Diels-Alder-Reaktionen zugänglich sind:



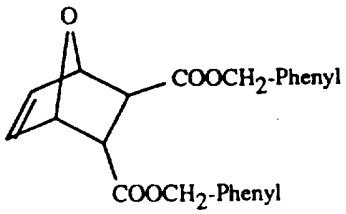
(1),



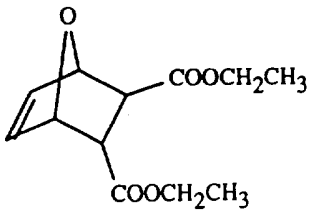
(2),



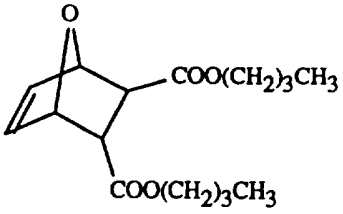
(3),



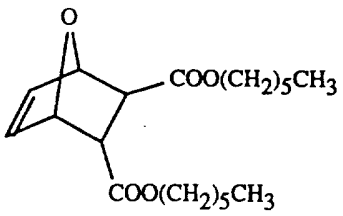
(4),



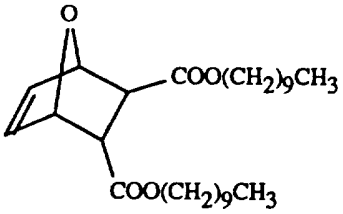
(5),



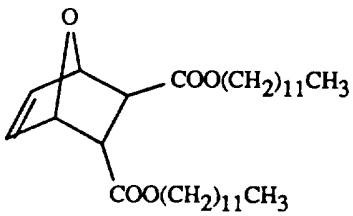
(6),



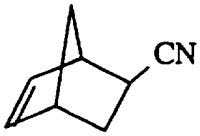
(7),



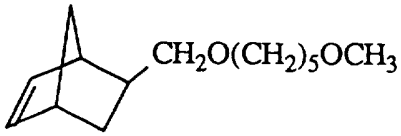
(8),



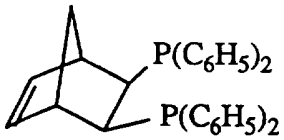
(9),



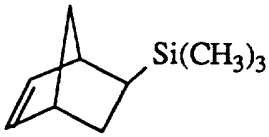
(10),



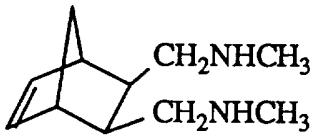
(11),



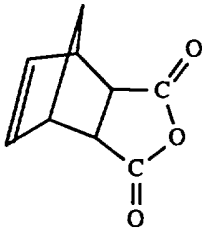
(12),



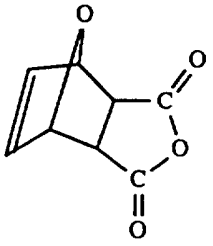
(13),



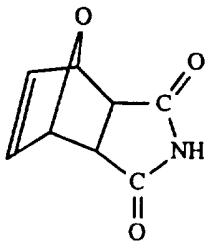
(14),



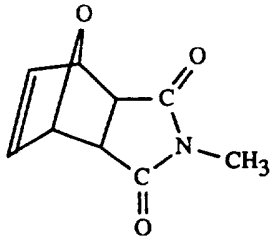
(15),



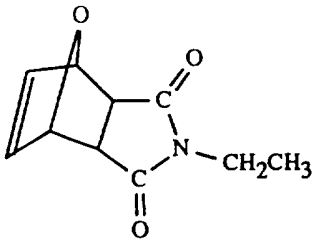
(16),



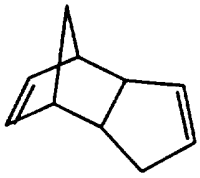
(17),



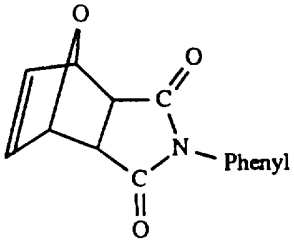
(18),



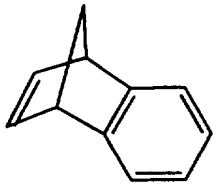
(19),



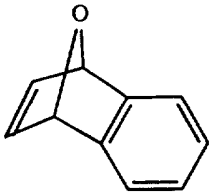
(20),



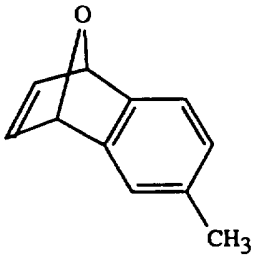
(21),



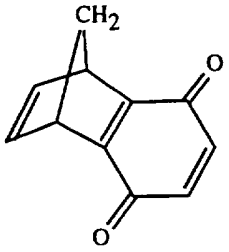
(22),



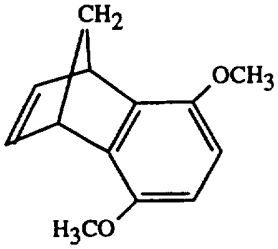
(23),



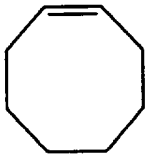
(24),



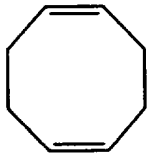
(25),



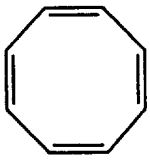
(26),



(27),



(28),



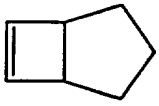
(29),



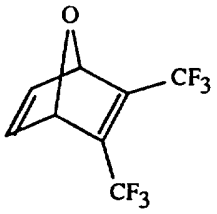
(30),



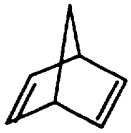
(31),



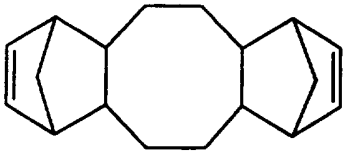
(32),



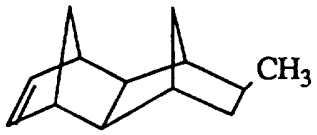
(33),



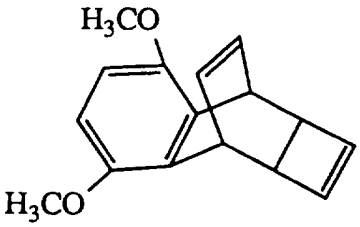
(34),



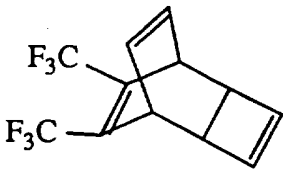
(35),



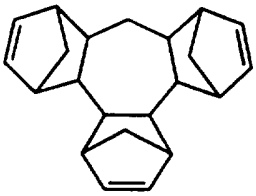
(36),



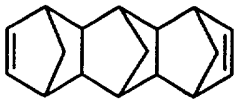
(37),



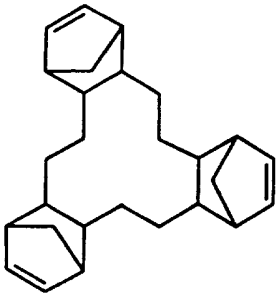
(38),



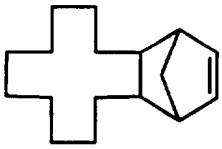
(39),



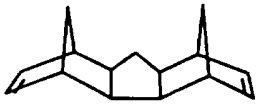
(40),



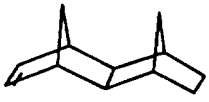
(41),



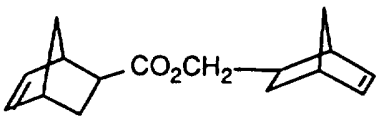
(42),



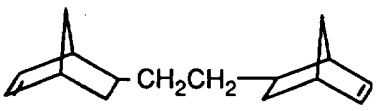
(43),



(44),



(45) und



(46).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung

gespannte Cycloolefine als Comonomere, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind.

Ganz besonders bevorzugte Comonomere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Norbornen, Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen enthalten ein Metallatom. 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.

Wenn am Metall eine Methylgruppe oder eine monosubstituierte Methylgruppe ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten gebunden ist, so ist sie mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis fünfmal und insbesondere bevorzugt zwei- oder dreimal als Ligand gebunden. Die am Metallatom gebundene Gruppe entspricht bevorzugt der Formel VII

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

worin R H, $-CF_3$, $-CR_{26}R_{27}R_{28}$, $-SiR_{29}R_{30}R_{31}$, 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_{26}, R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C_1-C_{10}- Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1-C_{10}-Alkoxy substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} 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_{29}, R_{30} und R_{31} 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_{26} bis R_{31} Alkyl, so kann es linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bedeuten R_{28} bis R_{31} Aryl, so handelt es sich bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl.

Bedeutet R in Formel VII Aryl, so handelt es sich bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl.

Bedeutet R in Formel VII Heteroaryl, so handelt es sich bevorzugt um Pyridinyl, Furanyl, Thiophenyl oder Pyrrolyl.

Bevorzugte Substituenten für R_{26} bis R_{31} sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy. Beispiele für die Reste R_{26} bis R_{31} sind zuvor unter den Verbindungen der Formel I angegeben worden.

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

Wenn wenigstens ein Halogen und eine Silylmethylgruppe an das Metallatom gebunden sind, entspricht die Silylmethylgruppe bevorzugt der Formel VIIa,

$$-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31} \qquad \text{(VIIa)},$$

worin

R_{29}, R_{30} und R_{31} 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. Das Halogen ist in diesem Fall bevorzugt Cl oder Br.

Bedeuten R_{29} bis R_{31} Alkyl, so kann es linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugt als Alkyl sind Methyl und Ethyl.

Bevorzugte Substituenten für R_{29} bis R_{31} als Phenyl und Benzyl sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in der Gruppe der Formel VIIa R_{29} bis R_{31} C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl.

Einige Beispiele für die Gruppe der Formel VIIa 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 des Molybdäns, Wolframs, Niobs und Tantals sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, wobei deren Zahl die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten kann (Solvate). Es handelt sich vorteilhafterweise um gleiche oder verschiedene Liganden aus der Gruppe bestehend aus =O, =N-R_{33}, sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$-, $R_{32}S$-, 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_{32} 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_{33} 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 $R_{34}R_{35}N$-, worin R_{34} und R_{35} 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 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, 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_{36}-A-R_{36}, worin R_{36} 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-, -Si(CH_3)$_2$-, -CH_2-, -Si(CH_3)$_2$-Si(CH_3)$_2$- oder -Si(CH_3)$_2$-O-Si(CH_3)$_2$- steht. Besonders bevorzugt sind aus dieser Gruppe unsubstituiertes Cyclopentadienyl und Indenyl.

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, Tetrahydrofuran 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, 2,6-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 $[C_5(R'_5)Co(R_{37}R_{38}P{=}O)_3]^{\ominus}$, worin R' H oder Methyl und R_{37} sowie R_{38} 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.

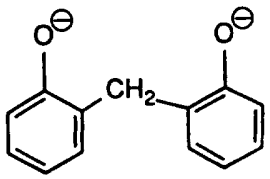
Bei Halogen als Substituent für die Reste R_{32} und R_{33} handelt es sich bevorzugt um Fluor und besonders bevorzugt um Chlor. Die Substituenten Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy im Alkoxymethyl oder -ethyl enthalten bevorzugt 1 bis 4 und besonders 1 oder 2 C-Atome. Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy.

R_{32} und R_{33} 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_{32} sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy, n-, i- und t-Butyloxy, Hexafluor-i-propyloxy und Hexa- sowie Perfluorbutyloxy.

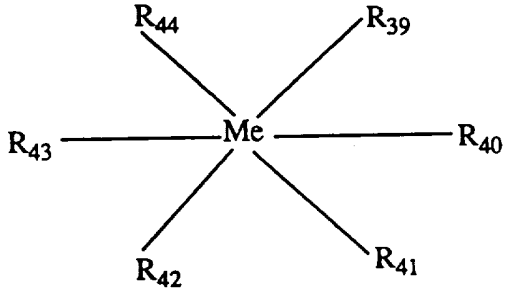
Einige Beispiele für substituiertes Phenyl und Benzyl für R_{32} und R_{33} sind p-Methylphenyl oder Benzyl, p-Fluor- oder p-Chlorphenyl oder -benzyl, p-Ethylphenyl oder -benzyl, p-n- oder i-Propylphenyl oder -benzyl, p-i-Butylphenyl oder -benzyl, 3-Methylphenyl oder -benzyl, 3-i-Propylphenyl oder -benzyl, 2,6-Dimethylphenyl oder -benzyl, 2,6-i-Propylphenyl oder -benzyl, 2,6-n- oder -t-Butylphenyl und -benzyl. R_{33} stellt besonders bevorzugt unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl dar.

Bei dem Bisphenolat kann es sich um Liganden der Formel

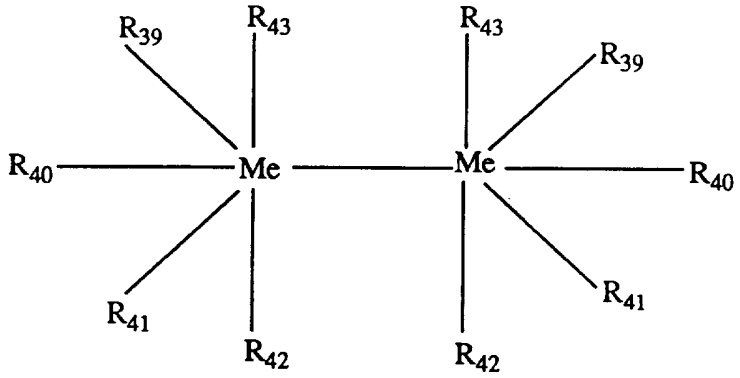


handeln, die unsubstituiert sind oder bei denen die Benzolringe mit ein oder zwei C_1-C_4-Alkyl substituiert sind.

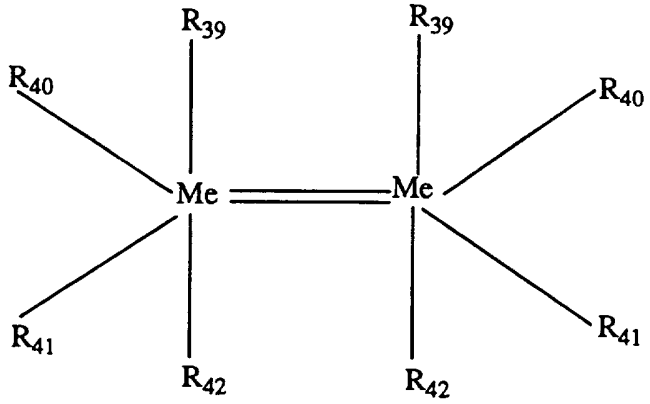
In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen besonders den Formeln VIII bis VIIId,



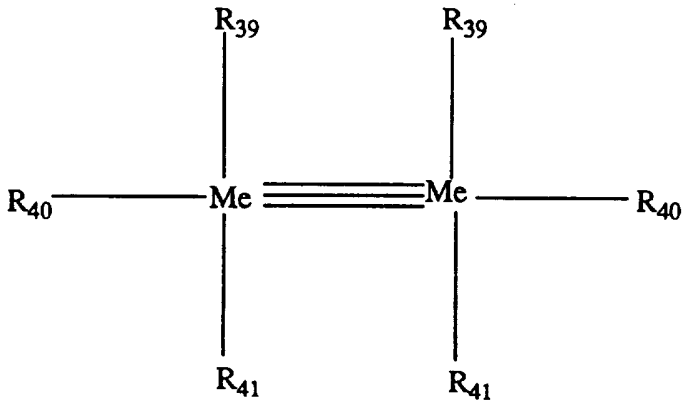
(VIII),



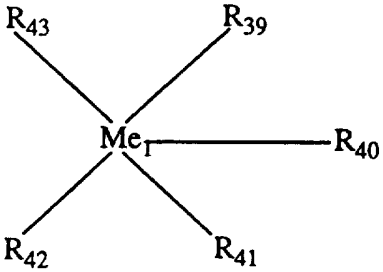
(VIIIa),



(VIIIb),



(VIIIc),



(VIIId),

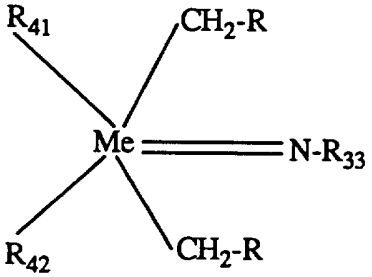
worin
Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,
Me_1 für Nb(V) oder Ta(V) steht,
mindestens zwei, bevorzugt 2 oder 3, der Reste R_{39} bis R_{43} einen Rest $-CH_2-R$ der Formel VII bedeuten, R H, $-CF_3$, $-CR_{26}R_{27}R_{28}$, $-SiR_{29}R_{30}R_{31}$, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy 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_{26}, R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C_1-C_{10}-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1-C_{10}-Alkoxy substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} 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_{29}, R_{30} und R_{31} 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;
je zwei der übrigen Reste von R_{39} bis R_{43} =O oder =N-R_{33} bedeuten, und R_{33} 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_{39} bis R_{43} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-, Halogen, Indenyl, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} 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.

Für die Reste R und R_{26} bis R_{33} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

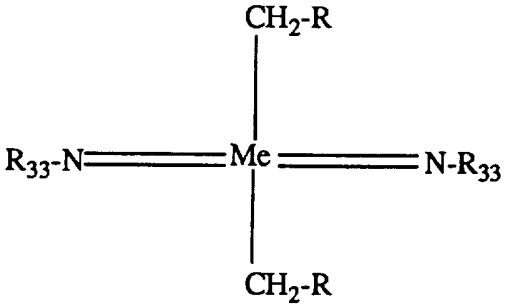
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Molybdän- und Wolframverbindungen der Formel VIII verwendet, worin
a) R_{39} bis R_{44} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ bedeuten, oder
b) R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{43} und R_{44} zusammen unabhängig voneinander $R_{32}-O-$ oder Halogen darstellen, oder
c) R_{43} und R_{44} zusammen und R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen,
wobei R, R_{32} und R_{33} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R, R_{32} und R_{33} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

Unter den Verbindungen der Formel VIIIc sind besonders jene bevorzugt, worin R_{39}, R_{40} und R_{41} einen Rest der Formel VIIa darstellen, wobei es sich bei dem Rest der Formel VIIa besonders bevorzugt um $-CH_2-Si(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3$ handelt.

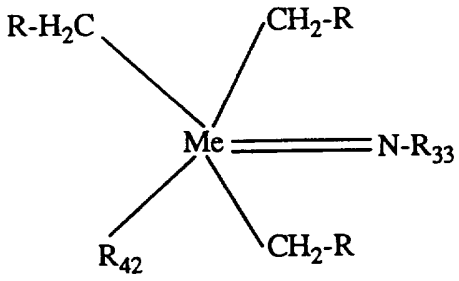
Ganz besonders bevorzugt werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Molybdän- und Wolframverbindungen der Formeln IX, IXa oder IXb verwendet,



(IX),



(IXa),

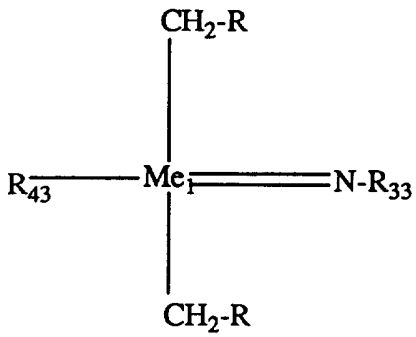


(IXb),

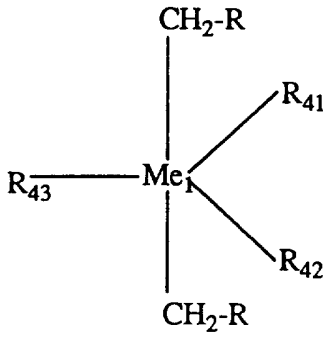
worin
Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,
R H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2-C_6H_5$, $-C_6H_5$ oder $-Si(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3$ darstellt,
R_{33} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,
R_{41} unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy darstellt, und
R_{42} die gleiche Bedeutung wie R_{41} hat oder für F, Cl oder Br steht. R_{41} 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. Bei R_{42} handelt es sich bevorzugt um Cl.

In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung Niob- und Tantalverbindungen der Formel VIIId, worin
a) R_{39} bis R_{43} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ bedeuten, oder
b) R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{43} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, $R_{32}-O-$ oder Halogen darstellt, oder
c) R_{39}, R_{40} und R_{41} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, und R_{42} und R_{43} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, oder
R_{39}, R_{40}, R_{41} und R_{42} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, und R_{43} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl, $R_{32}-O-$ oder Halogen bedeutet, wobei R, R_{32} und R_{33} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R, R_{32} und R_{33} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

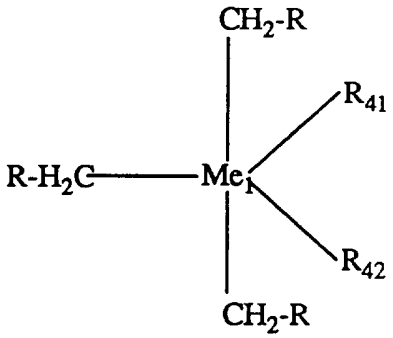
Ganz besonders bevorzugt werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Niob- oder Tantalverbindungen der Formeln IXc, IXd oder IXe verwendet,



(IXc),



(IXd),



(IXe),

worin

Me_1 für Nb(V) oder Ta(V) steht,

R 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_{33} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

R_{43} in Formel IXc 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_{41}, R_{42} und R_{43} in Formel IXd 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 oder Indenyl bedeuten; und

R_{41} und R_{42} in Formel IXe 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 oder Indenyl 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, Hexafluor-

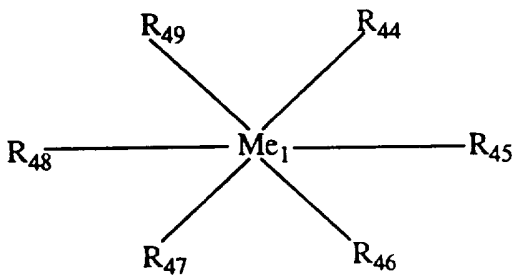
propyloxy und Nonafluorpropyloxy.

Eine bevorzugte Untergruppe bei den Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen sind solche, worin mindestens ein Halogen aus der Gruppe F, Cl, Br und I an das Metallatom gebunden ist, wenn zwei der Reste der Formel VIIa die Gruppe $-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ darstellt, wobei für R_{29}, R_{30} und R_{31} die voranstehenden Bevorzugungen gelten.

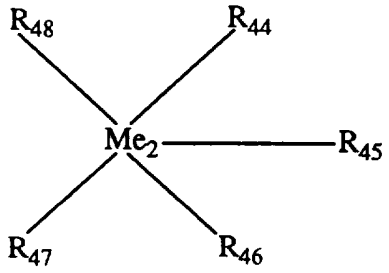
Einige Beispiele für Molybdän- und Wolframverbindungen sind:
$W(=N-C_6H_5)(OC(CH_3)_3)(Cl)[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $W(=NC_6H_5)[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl$, $W(=N-C_6H_5)(OC(CF_3)_2CH_3)_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Mo{\equiv}Mo[CH_2Si(CH_3)_3]_3$, $Mo(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)_2[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2$,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

Einige Beispiele für Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl und Me bedeutet Nb(V) oder Ta(V)]:
$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$, $CpMe[OCCH_3(CF_3)_2]_2[CH_2\text{-}C_6H_5]_2$,$Cp_2Me[CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5]_3$, $Me(2,6\text{-}Dimethylphenyloxy)_2(CH_3)_3$, $Cp_2Me(Methyl)_2[OCH(CH_3)_2]$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_5$, $Me(=N-C_6H_5)[OC(CF_3)_2CH_3][CH_2Si(CH_3)_3]_2$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}dimethylC_6H_3)[CH_2\text{-}C_6H_5]_3$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5]_2Cl$, $CpMe[OC(CH_3)_3]_2[CH_2\text{-}C_6H_5]_2$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}diisopropylC_6H_3)[CH_2\text{-}C_6H_5]_3$, $Me(2,6\text{-}Diisopropylphenyloxy)_2(CH_3)_3$, $Me(=N\text{-}2,6\text{-}dimethylC_6H_3)(CH_3)_3$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]_2$, $Cp_2Me(Methyl)_3$, $Cp_2Me[CH_2\text{-}C_6H_5]_3$, $Cp_2Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3$, $CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[CH_2Si(CH_3)_3]_2$, $Cp_2Me[2,6\text{-}dimethylC_6H_3O)][CH_2Si(CH_3)_3]_2$, $Me(=N-C_6H_5)[OC(CH_3)_3][CH_2Si(CH_3)_3]_2$.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframverbindungen besonders den Formeln X oder Xa



(X),



(Xa),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

einer der Reste R_{44} bis R_{49} einen Rest $-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ der Formel VIIa bedeutet;

wenigstens einer der Reste R_{44} bis R_{49} F, Cl oder Br darstellt;

R_{29}, R_{30} und R_{31} 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 X zwei oder jeweils zwei und in Formel Xa zwei der übrigen Reste von R_{44} bis R_{49} je zusammen =O oder =N-R_{33} bedeuten, und R_{33} 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 R_{44} bis R_{48} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} 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

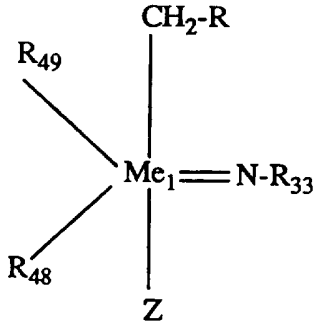
den Formeln X und Xa die übrigen Reste von R_{44} bis R_{49} unabhängig voneinander

Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} 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.

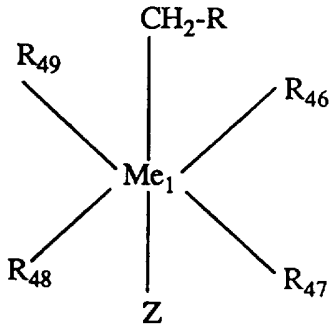
Für die Reste R_{29} bis R_{33} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframverbindungen der Formeln X und Xa, worin
R_{44} einen Rest der Formel VIIa $-CH_2-Si(R_{29}R_{30}R_{31})_3$ und R_{45} F, Cl oder Br darstellen; und
(a) in Formel X R_{46} und R_{47} sowie R_{48} und R_{49} jeweils zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, oder R_{46} und R_{47} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{48} und R_{49} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, R_{32}-O- oder Halogen darstellen, oder
b) in Formel Xa R_{46} und R_{47} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{48} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, R_{32}-O- oder Halogen bedeuten, oder in Formel Xa R_{46}, R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R_{32}-O- oder Halogen bedeuten,
wobei R_{29} bis R_{33} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R_{29}, R_{30}, R_{31}, R_{32} und R_{33} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

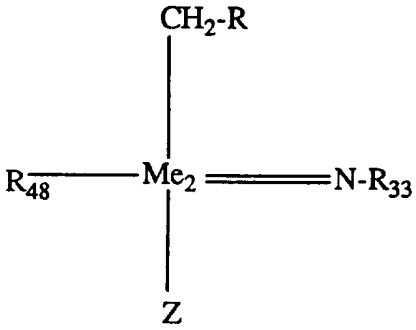
Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel XI, XIa, XIb oder XIc



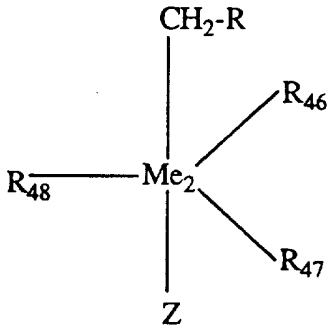
(XI),



(XIa)



(XIb),



(XIc),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

R -Si(C_1-C_4-Alkyl)$_3$ darstellt;

Z für F, Cl oder Br steht;

R_{33} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

(a) R_{48} und R_{49} in Formel XI zusammen die Gruppe =NR_{33} oder einzeln 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 oder Indenyl darstellen;

(b) R_{46}, R_{47} und R_{48} und R_{49} in Formel XIa 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 oder Indenyl bedeuten;

(c) R_{48} in Formel XIb 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 oder Indenyl darstellt; und
(d) R_{46}, R_{47} und R_{48} in Formel XIc 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 oder Indenyl 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. 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_{33} stellt bevorzugt Phenyl oder mit C_1-C_1-Alkyl substituiertes Phenyl dar, besonders Phenyl, 3,5-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,5-Diethyl- und 2,6-Diethylphenyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen in der erfindungsgemässen Zusammensetzung sind solche der Formeln XII, XIIa, XIIb und XIIc

$$(R_{33}\text{-}N=)_2Me_1X_aCH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XII)},$$

$$(R_{33}\text{-}N=)R_{46}Me_1X_a(OR_{32})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XIIa)},$$

$$R_{46}R_{47}Me_2X_a(OR_{32})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XIIb)},$$

$$R_{33}\text{-}N=Me_2X_a(OR_{32})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XIIc)},$$

worin
Me_1 für Mo(VI) oder W(VI);
Me_2 für Nb(V) oder Ta(V); und
X_a für F, Cl oder Br stehen;
R_{33} Phenyl oder mit 1 oder 2 C_1-C_4-Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeutet;
R_{32} 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_{46} und R_{47} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{32}O$- bedeuten; und

R_{48} unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{32}O$- darstellt.

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

Die erfindungsgemäss zu verwendenden 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)].

Katalytische Mengen 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. Wenn die Katalysatoren eine hohe photokatalytische Aktivität aufweisen, sind in diesem Fall Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-% ganz besonders bevorzugt.

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

besteht darin, dass keine Lösungsmittel verwendet werden müssen, da die Katalysatoren selbst in gespannten Cycloolefinen gut löslich sind, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Dadurch werden bislang nicht durchführbare Polymerisationen in der Masse ermöglicht, was bei der Herstellung von Formkörpern und Beschichtungen besondere anwendungstechnische und ökologische Vorteile darstellt.

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. Bei den verwendeten 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 enthalten. Bekannte Hilfsstoffe sind Antistatika, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, viskositätserhöhende Mittel und Entformungshilfsmittel. Die Füllstoffe können in überraschend hohen Anteilen zugegen sein, ohne die Polymerisation nachteilig zu beein-

flussen, zum Beispiel in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 70 Gew.%, bevorzugter 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Füllstoffe und Verstärkerfüllstoffe zur Verbesserung der optischen, physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften sind in grosser Vielzahl bekannt geworden. Einige Beispiele sind Glas und Quarz in Form von Pulvern, Kugeln und Fasern, Metall- und Halbmetalloxide, Carbonate wie $MgCO_3$, $CaCO_3$, Dolomit, Metallsulfate wie Gips und Schwerspat, natürliche und synthetische Silikate wie Talk, Zeolithe, Wollastonit, Feldspate, Tonerden wie Chinaclay, Gesteinsmehle, Whisker, Carbonfasern, Kunststofffasern oder -pulver und Russ. Viskositätserhöhende Mittel sind insbesondere Metathesepolymerisate, die olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen und bei der Polymerisation in das Polymer eingebaut werden können. Solche Metathesepolymerisate sind bekannt und zum Beispiel unter dem Handelsnamen Vestenamere® käuflich. Andere viskositätserhöhende Mittel sind Polybutadien, Polyisopren oder Polychlorbutadien, sowie Copolymere von Butadien, Isopren und Chloropren mit Olefinen. Die viskositätserhöhenden Mittel können in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 30, und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% enthalten sein bezogen auf die Zusammensetzung. Bei der Verwendung von Füllstoffen ist es zweckmässig, die optische Transparenz für die Polymerisation zu erhalten oder die Polymerisation in dünnen Schichten durchzuführen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus Acetylenen durch Photometathesepolymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zusammensetzung, die mindestens ein nichtflüchtiges Acetylen allein oder zusammen mit einem gespannten Cycloolefin und katalytische Mengen mindestens eines Einkomponentenkatalysators aus der Gruppe Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen enthält, die entweder mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten oder wenigstens ein Halogen und nur eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden enthalten,
(a) durch Bestrahlung polymerisiert, oder
(b) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

Die erhältlichen Polymerisate sind Polyacetylene mit Strukturelementen der Formel XIII

$$-CR_a=CR_b- \qquad (XIII),$$

worin R_a und R_b die zuvor angegebenen Bedeutungen haben können. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die neuen Polymere. Erfindungsgemäss können cis-Polymere, trans-Polymere oder Mischformen gebildet werden. Bei der Copolymerisation mit gespannten Cycloolefinen werden hauptsächlich Blockcopolymere oder direkt Legierungen aus beiden Polymeren erhalten. Die Bildung statistischer Polymere ist weniger ausgeprägt. Die Polymere können ein mittleres Molekulargewicht ($\overline{Mw}$) von z. B. 500 bis zu 2 Millionen Dalton, vorzugsweise 1000 bis 1 Million Dalton (bestimmt nach GPC durch Vergleich mit engverteilten Polystyrolstandards) aufweisen. Sofern die Cycloolefine mindestens 2 Doppelbindungen enthalten, können auch vernetzte Polymerisate gebildet werden.

Erwärmen kann eine Temperatur von über Raumtemperatur, zum Beispiel 30 bis 300°C, bevorzugt 40 bis 250°C, besonders bevorzugt 40 bis 200°C, und insbesondere bevorzugt 50 bis 150°C bedeuten. Die Polymerisationszeiten hängen im wesentlichen von der Katalysatoraktivität ab.

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 Sonnenlicht, Laserstrahlung, Röntgenstrahlung 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 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 bei ausschliesslicher Bestrahlung bevorzugt bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung

dient der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die verwendeten Katalysatoren initiieren nur in Ausnahmefällen bei den gewählten Temperaturen für sich eine thermische Metathesepolymerisation unter Vernetzung. Bei den zur Reaktionsbeschleunigung gewählten Temperaturen findet daher überwiegend eine Photopolymerisation statt. Es ist aber zu erwähnen, dass die Katalysatoren durch ausreichende Bestrahlung in thermoaktive Katalysatoren umgewandelt werden können.

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 die verwendeten 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.

Die thermische Polymerisation wird bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 300°C, bevorzugter 50 bis 200°C und besonders bevorzugt 60 bis 150°C durchgeführt.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können Werkstoffe zur spanabhebenden Herstellung von Formkörpern oder direkt Formkörper aller Art, sowie Beschichtungen und Reliefabbildungen hergestellt werden.

Je nach verwendetem Monomer können die erfindungsgemäßen Polymere sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Einige zeichnen sich durch sehr hohe Gas- und besonders Sauerstoffpermeabilität, tiefe Dielektrizitätskonstanten, hohe Wärmebeständigkeit (hohe Glasumwandlungstemperaturen, 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, zum Beispiel als optische Materialien und Kontaktlinsen, als gasdurchlässige Folien oder Membranen zur Trennung von Gasgemischen, als holographisches Aufzeichnungsmaterial und in der Elektroindustrie als Isolationsmaterialien. Ferner können die Polymere durch Behandlung mit Oxidationsmitteln in elektrisch leitende Werkstoffe umgewandelt werden, die als elektrische Leiter (zum Beispiel gedruckte Schaltungen) oder Elektroden Verwendung finden können. Es ist auch möglich, nur die elektrische Leitfähigkeit der Oberflächen von Formteilen aus diesen Polymeren mit der Behandlung mit Oxidationsmitteln nachträglich zu erhöhen.

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), 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 die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt, nach der Bestrahlung gegebenenfalls thermisch nachhärtet und anschließend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt. Danach kann sich noch eine Temperung anschliessen. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Trägermaterialen 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.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein beschichtetes Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einem Trägermaterial eine Schicht aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung aufgebracht ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein beschichtetes Trägermaterial 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 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 eignen sich auch zur Herstellung von gummiartigen oder thermoplastischen Polymerisaten, die nach der Zugabe von zum Beispiel Radikalbildnern als Vernetzungsmittel noch weiter vernetzt werden können.

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 vollständig recyclisiert werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formkörper aus Polymeren der erfindungsgemässen Zusammensetzungen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von Polymeren

Beispiele A1-A8:

In einem Schlenkgefäss wird der Katalysator mit oder ohne Lösungsmittel vorgelegt. Dann wird das Acetylen mit oder ohne Lösungsmittel zugegeben und das Gefäss verschlossen. Die Mischung wird unter Rühren bestrahlt. Nach etwa 15 Sekunden wird ein Viskositätsanstieg beobachtet. Direkt oder nach der Standzeit wird die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch in 100 ml Ethanol gegossen. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Das Polymer wird durch Gelpermeationschromatographie [GPC; Lösungsmittel Tetrahydrofuran, die Zahlen- (M_n) und Gewichtsmittelwerte (M_w) des Molekulargewichts werden relativ zu Polystyrol-Eichstandards bestimmt] und ^{1}H-NMR (Bruker 300 MHz; Lösungsmittel $CDCl_3$) charakterisiert.

Ein identisches Experiment ohne Belichtung bei 45°C ergibt keinen Viskositätsanstieg und nach Zugabe von Ethanol fällt kein Polymer aus.

Als Katalysatoren werden eingesetzt: A = $W(NC_6H_5)[OC(CH_3)][CH_2Si(CH_3)_3]_2Cl$;
B = $W(NC_6H_5)[OCCH_3(CF_3)_2]_2[CH_2Si(CH_3)_3]_2$;
C = $W(N\text{-}2,6\text{-}(CH_3)_2\text{-}C_6H_3)(2,6\text{-}(CH_3)_2\text{-}C_6H_3O)[CH_2Si(CH_3)_3]_2Cl$;
D = $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Mo{\equiv}Mo[CH_2Si(CH_3)_3$; E = $Ta[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$

Als Acetylene werden eingesetzt: (45) = $H\text{-}C{\equiv}C\text{-}C(CH_3)_3$; (46) = $H_3C\text{-}C{\equiv}C\text{-}Si(CH_3)_3$;
(47) = $H\text{-}C{\equiv}C\text{-}Si(CH_3)_3$.

Als Belichtungsquelle wird eine 200 W Quecksilberdampf-Mitteldruck-UV-Lampe (Osram HBO 200 W/2, Hersteller Spindler & Hoyer, Göttingen) verwendet.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1:

Bsp.	Monomer Menge	Katalysator [mg]	LSM	Licht	Standzeit	Ausbeute [mg]	MG
1	1,70 g (45)	50 B	---	1	---	1700	---
2	1,38 g (45)	50 B	5	15	14/50	910	78/1000
3	0,30 g (45)	6 A	1	5	14/45	5	vernetzt
4	0,30 g (45)	6 C	1	5	2/45; 48/25	15	65/1200
5	0,30 g (45)	6 E	1	5	14/25	15	vernetzt
6	0,41 g (46)	20 D	10	15	4/25	250	92/1900
7	5 ml (46)	70 E	15	20	14/25	350	1080/2010
8	5,00 g (47)	80 B	---	10	24/25	280	---

LSM: Lösungsmittel Toluol [ml]
Licht: Belichtungszeit bei 25°C [min]
Standzeit: vor Aufarbeitung [h]/Temperatur [°C]
MG: Molekulargewicht (GPC, g/mol) [$M_n(k)/M_w(k)$]

Beispiele A9-A17:

Analog zu Beispielen A1-A8 werden Beispiele A9-A17 durchgeführt, jedoch in Anwesenheit von Comonomeren. Als Comonomere werden eingesetzt Verbindungen (1), (27) und (31). Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2:

Bsp.	Monomer Menge	Katalysator [mg]	LSM	Licht	Standzeit	Ausbeute [mg]	MG
10	0,45 g (45) 0,42 g (1)	50 B	5	10	24/25	400	8/570
11	0,25 g (45) 0,85 g (1)	50 B	5	10	24/25	1030	230/790
12	1 ml (45) 1 ml (31)	20 B	5	13	14/60	450	75/220
16	0,5 g (45) 2,0 g (31)	300 B	---	60	48/50	520	114/347
13	1 ml (45) 1 ml (27)	20 B	5	15	14/60	550	47/204
14	0,5 ml (45) 0,5 ml (27)	10 B	5	20	14/50	450	40/115
9	0,25 g (46) 0,25 g (1)	20 E	5	10	24/25	180	550/1860
17	0,5 g (46) 0,5 g (1)	15 E	5	30	14/25	490	310/730
15	0,75 g (46) 0,73 g (1)	10 E	10	30	14/25	150	535/1190

LSM: Lösungsmittel Toluol [ml]
Licht: Belichtungszeit bei 25°C [min]
Standzeit: vor Aufarbeitung [h]/Temperatur [°C]
MG: Molekulargewicht (GPC, g/mol) [M_n(k)/M_w(k)]

Beispiel A18:

20 mg Katalysator B werden in 1 ml Comonomer b vorgelegt und 1 min bestrahlt. Es bildet sich ein gelartiger Festkörper. Nun wird eine Mischung von 2 ml Monomer 1 und 1 ml Comonomer b zugegeben und 14 min bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und das gebildete Copolymer durch Zugabe von Methanol gefällt. Man trocknet 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum. Mittels ^{1}H-NMR ergibt sich die Zusammensetzung des Copolymers von Poly-1-Einheiten zu Poly-b-Einheiten im Verhältnis 10:1. M_n= 81k; M_w= 371k.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Zusammensetzung aus mindestens einem nichtflüchtigen Acetylen alleine oder zusammen mit einem gespannten Cycloolefin und katalytischen Mengen eines Katalysators zur Metathesepolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Einkomponentenkatalysator aus der Gruppe Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen enthält, die (a) entweder mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten oder (b) wenigstens ein Halogen und nur eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden enthalten.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetylene der Formel I entsprechen,

$$R_a\text{-}C{\equiv}C\text{-}R_b \qquad (I),$$

worin
R_a unsubstituiertes oder mit Halogen, -OH, -CN, $-NH_2$, $-NH(C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl})$, $-N(C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl})_2$, $C_1\text{-}C_6$-Alkyl, $C_1\text{-}C_6$-Alkyl-O-, $C_1\text{-}C_6$-Alkyl-S-, $C_1\text{-}C_6$-Alkyl-C(O)O-, $C_1\text{-}C_6$-Alkyl-OC(O)-, $-C(O)\text{-}NH_2$, $C_1\text{-}C_6$-Alkyl-C(O)NH- oder $C_1\text{-}C_6$-Alkyl-NHC(O)-substituiertes $C_1\text{-}C_{20}$-Alkyl, $C_3\text{-}C_{12}$-Cycloalkyl, $(C_3\text{-}C_{12}\text{-Cycloalkyl})\text{-}C_1\text{-}C_{12}$-alkyl, $C_6\text{-}C_{18}$-Aryl, $C_7\text{-}C_{19}$-Aralkyl, $C_1\text{-}C_{20}$-Alkoxy, $C_3\text{-}C_{12}$-Cycloalkoxy, $(C_3\text{-}C_{12}\text{-Cycloalkyl})\text{-}C_1\text{-}C_{12}$-alkoxy, $C_6\text{-}C_{18}$-Aryloxy, $C_7\text{-}C_{19}$-Aralkyloxy, $C_3\text{-}C_9$-Heterocycloalkyl mit 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, N und S, oder $C_3\text{-}C_{15}$-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, N und S darstellt, oder R_a $-(O)_k\text{-}SiR_cR_dR_e$, $C_1\text{-}C_{18}$-Alkyl-OC(O)-, $-C(O)\text{-}NH_2$ oder $C_1\text{-}C_{18}$-Alkyl-NHC(O)- bedeutet;
R_b für Wasserstoff steht oder unabhängig die Bedeutung von R_a hat;
R_c, R_d und R_e unabhängig voneinander $C_1\text{-}C_{18}$-Alkyl, $C_1\text{-}C_{18}$-Alkoxy, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkoxy oder unsubstituiertes oder mit $C_1\text{-}C_6$-Alkyl oder $C_1\text{-}C_6$-Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Benzyl oder Benzyloxy bedeuten; und
k für 0 oder 1 steht.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten für R_a und R_b ausgewählt sind aus der Gruppe -OH, -F, -Cl, -CN, $C_1\text{-}C_4$-Alkyl und $C_1\text{-}C_4$-Alkoxy.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_a und R_b als

Alkyl 1 bis 12 C-Atome enthalten.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl verzweigt ist.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R_a und R_b als Cycloalkyl um C_5-C_8-Cycloalkyl handelt.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R_a und R_b als Cycloalkyl-alkyl um C_5-C_8-Cycloalkyl-CH_2-, C_5-C_8-Cycloalkyl-$CH(CH_3)$- oder C_5-C_8-Cycloalkyl-$C(CH_3)_2$- handelt.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_a und R_b als Aryl 6 bis 14 C-Atome enthalten.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_a und R_b als Aralkyl 7 bis 12 C-Atome enthalten.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_a und R_b als Heterocycloalkyl 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthalten.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_a und R_b als Heteroaryl 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthalten.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_c, R_d und R_e als Alkyl oder Alkoxy linear oder verzweigt sind und 1 bis 12 C-Atome enthalten.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_c, R_d und R_e C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Phenyl oder Benzyl bedeuten.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel $-(O)_k-SiR_cR_dR_e$ k für 0 steht.

15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_a $-Si(CH_3)_3$,

$-Si(OC_6H_5)_3$, $-Si(CH_2-C_6H_5)_3$, $-Si(CH_3)_2(C_2H_5)$, $-Si(C_6H_5)(CH_3)_2$, $-Si(OCH_2-C_6H_5)_3$, $-Si(CH_3)_2[C(CH_3)_2CH(CH_3)_2]$, $-Si(n-C_3H_7)_3$, $-Si(n-C_4H_9)_3$, $-Si(CH_3)_2(n-C_{12}H_{25})$, $-Si(CH_3)_2(n-C_4H_9)$, $-Si(CH_3)_2(t-C_4H_9)$, $-Si(CH_3)_2(n-C_{18}H_{37})$, $-Si(CH_2-C_6H_5)(CH_3)_2$, $-Si(C_2H_5)_3$, $-Si(C_6H_5)_3$ oder $-Si(OCH_3)_3$ bedeutet.

16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass R_a $-Si(CH_3)_3$ ist.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Gruppen R_a und R_b eine sterisch anspruchsvolle Gruppe darstellt.

18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Acetylenen um $CH_3-C\equiv CH$, $CH_3-C\equiv C-CH_3$, $C_2H_5-C\equiv CH$, n- oder i-$C_3H_7-C\equiv CH$, n-, i- oder t-$C_4H_9-C\equiv CH$, t-$C_4H_9-C\equiv C-CH_3$, $C_4H_9-C\equiv C-C_4H_9$, $C_6H_{11}-C\equiv CH$, $C_6H_5-C\equiv CH$, $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$, $HC\equiv C-Si(CH_3)_3$, $(H_3C)_3Si-C\equiv C-Si(CH_3)_3$, $CH_3-C\equiv C-Si(CH_3)_3$, t-$C_4H_9O-C\equiv CH$ oder $HC\equiv C-Si(OCH_3)_3$ handelt.

19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Acetylenen um t-Butylacetylen, Trimethylsilylacetylen oder Methyl-trimethylsilylacetylen handelt.

20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich nichtflüchtige gespannte Cycloolefine als Comonomere enthält.

21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Comonomeren von 0,1 bis 99 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

22. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Comonomeren von 1 bis 95 Gew.-% beträgt.

23. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Comonomeren von 5 bis 90 Gew.-% beträgt.

24. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Comonomeren von 5 bis 75 Gew.-% beträgt.

25. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Comonomeren von 5 bis 60 Gew.-% beträgt.

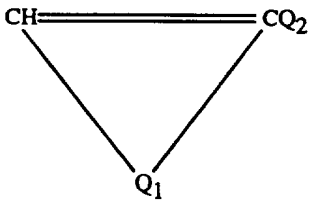
26. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um monocyclische oder polycyclische kondensierte, und/oder überbrückte und/oder direkt oder über eine Brückengruppe verbundene Ringsysteme mit zwei bis vier Ringen handelt, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome aus der Gruppe O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten.

27. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen cyclischen Ringe 3 bis 16 Ringglieder enthalten.

28. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen cyclischen Ringe 3 bis 12 Ringglieder enthalten.

29. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen cyclischen Ringe 3 bis 8 Ringglieder enthalten.

30. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Cycloolefine der Formel II entsprechen,



(II),

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= aus-

gewählt sind; und

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

31. Zusammensetzung gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass in den Cycloolefinen der Formel II

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.

32. Zusammensetzung gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass in den Cycloolefinen der Formel II

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.

33. Zusammensetzung gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Formel II um Norbornen und Norbornenderivate handelt.

34. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die gespannten Cycloolefine nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind.

35. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Norbornen, Cyclopenten, Cycloheptен und Cycloocten.

36. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylgruppe und die substituierte Methylgruppe der Formel VII entspricht,

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

worin R H, $-CF_3$, $-CR_{26}R_{27}R_{28}$, $-SiR_{29}R_{30}R_{31}$, 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_{26}, R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C_1-C_{10}- Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1-C_{10}-Alkoxy substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} 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_{29}, R_{30} und R_{31} 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.

37. Zusammensetzung gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R in Formel VII für H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2C_6H_5$, unsubstituiertes oder mit Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, $-CF_3$ oder $-Si(CH_3)_3$ steht.

38. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylmethylgruppe der Formel VIIa entspricht,

$$-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31} \qquad (VIIa),$$

worin
R_{29}, R_{30} und R_{31} 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.

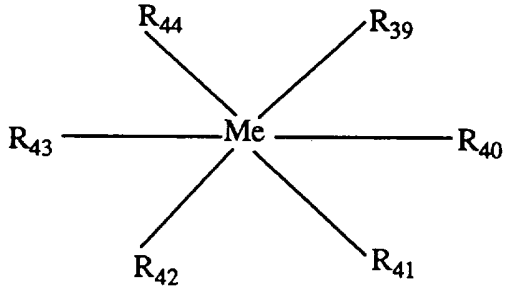
39. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gruppe der Formel VIIa R_{29} bis R_{31} C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

40. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel VIIa aus $-CH_2-Si(CH_3)_3$, $-CH_2-Si(C_2H_5)_3$, $-CH_2-Si(n-C_3H_7)_3$, $-CH_2-Si(n-C_4H_9)_3$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(n-C_4H_9)$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(t-C_4H_9)$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(C_2H_5)$, $-CH_2-Si(C_6H_5)_3$, $-CH_2-Si(CH_3)_2[C(CH_3)_2CH(CH_3)_2]$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(n-C_{12}H_{25})$, $-CH_2-Si(CH_2-C_6H_5)_3$, $-CH_2-Si(CH_3)_2(n-C_{18}H_{37})$, $-CH_2-Si(C_6H_5)(CH_3)_2$ und $-CH_2-Si(CH_2-C_6H_5)(CH_3)_2$ besteht.

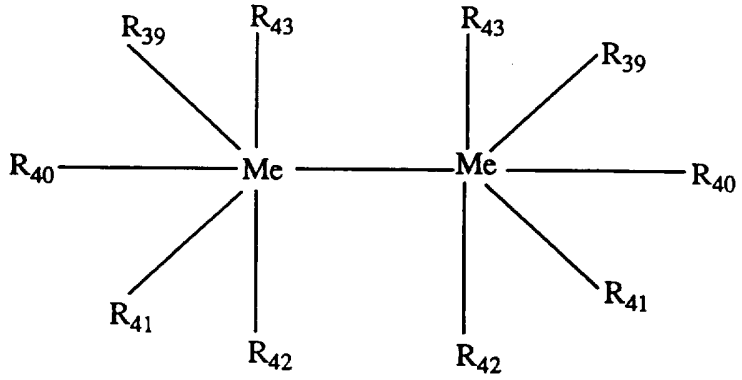
41. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylmethylgruppe $-CH_2-Si(CH_3)_3$ ist.

42. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die übrigen Valenzen der Mo(VI)-, W(VI)-, Nb(V)- und Ta(V)-Atome mit gleichen oder verschiedenen Liganden aus der Gruppe =O, =N-R_{33}, sekundäre Amine mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktem Biscyclopentadienyl, Indenyl, Bisphenolaten, tridentaten monoanionischen Liganden, oder Neutralliganden aus der Gruppe Ether, Nitrile, CO und tertiäre Phosphinen und tertiäre Amine abgesättigt sind, worin die R_{32} 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_{33} 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.

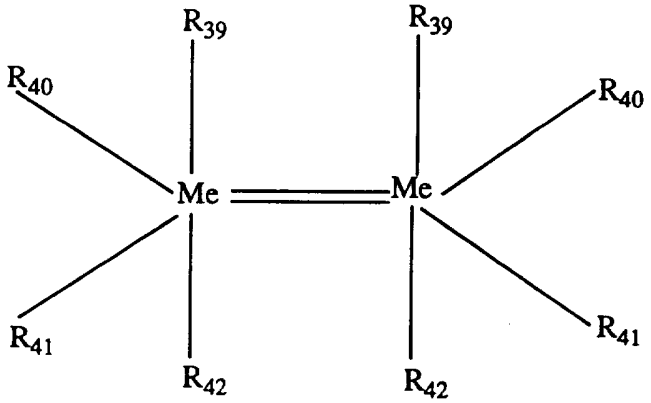
43. Zusammensetzung gemäss Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen einer der Formeln VIII bis VIIId entsprechen,



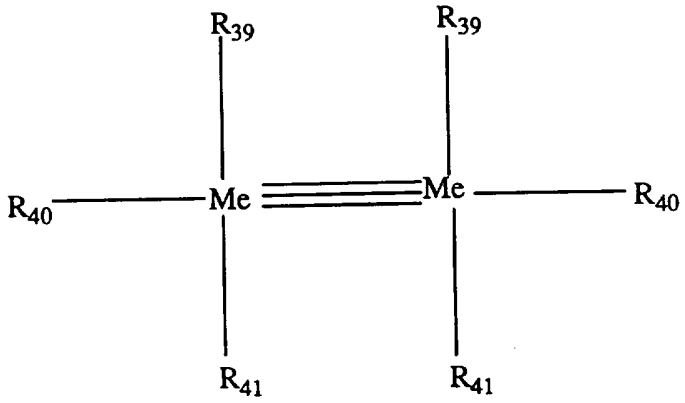
(VIII),



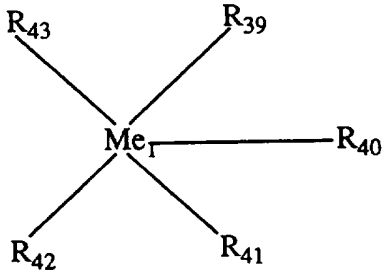
(VIIIa),



(VIIIb),



(VIIIc),



(VIIId),

worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,

Me_1 für Nb(V) oder Ta(V) steht,

mindestens zwei der Reste R_{39} bis R_{43} einen Rest $-CH_2-R$ der Formel VII bedeuten, R H, $-CF_3$, $-CR_{26}R_{27}R_{28}$, $-SiR_{29}R_{30}R_{31}$, 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_{26}, R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C_1-C_{10}- Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1-C_{10}-Alkoxy substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} 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

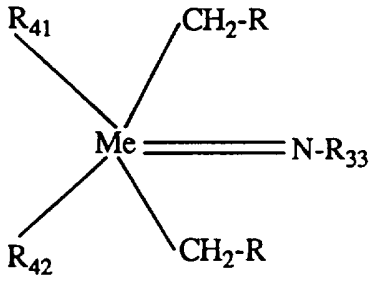
R_{29}, R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander C_1-C_{18}-Alkyl, C_5- oder C_6-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten;

je zwei der übrigen Reste von R_{39} bis R_{43} =O oder =N-R_{33} bedeuten, und R_{33} 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

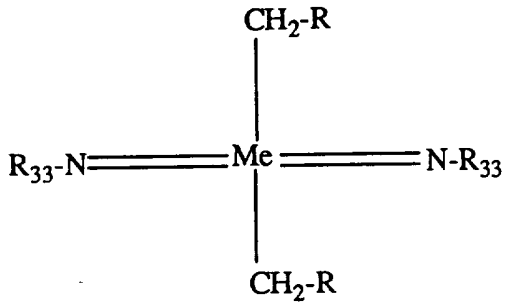
oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkoxymethyl, C_1-C_6-Alkoxyethyl, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt; und/oder
die übrigen Reste von R_{39} bis R_{43} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-, Halogen, Indenyl, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} 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.

44. Zusammensetzung gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Molybdän- und Wolframverbindungen der Formel VIII entsprechen, worin
a) R_{39} bis R_{44} einen Rest der Formel VII -CH_2-R bedeuten, oder
b) R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII -CH_2-R darstellen, R_{41} und R_{42} zusammen den Rest =N-R_{33} bedeuten, und R_{43} und R_{44} zusammen unabhängig voneinander R_{32}-O- oder Halogen darstellen, oder
c) R_{43} und R_{44} zusammen und R_{41} und R_{42} zusammen den Rest =N-R_{33} bedeuten, und R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII -CH_2-R darstellen.

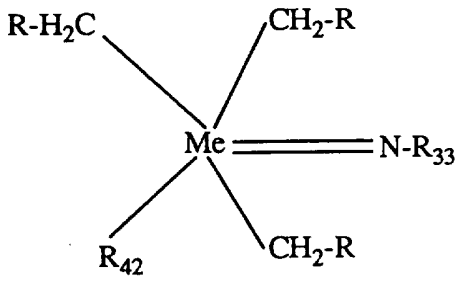
45. Zusammensetzung gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Molybdän- und Wolframverbindungen den Formeln IX, IXa oder IXb entsprechen,



(IX),



(IXa),



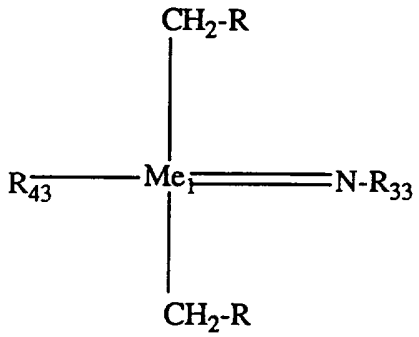
(IXb),

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 $-Si(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3$ darstellt,
R_{33} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,
R_{41} unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy darstellt, und
R_{42} die gleiche Bedeutung wie R_{41} hat oder für F, Cl oder Br steht.

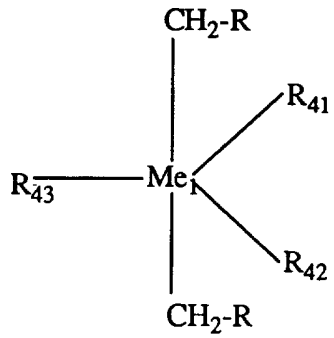
46. Zusammensetzung gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass sie Niob- oder Tantalverbindungen der Formel VIIId enthält, worin
a) R_{39} bis R_{43} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ bedeuten, oder
b) R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{43} unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl, Cyclopentadienyl, R_{32}-O- oder Halogen darstellen, oder
c) R_{39}, R_{40} und R_{41} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, und R_{42} und R_{43} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, oder
R_{39}, R_{40}, R_{41} und R_{42} einen Rest der Formel VII $-CH_2-R$ darstellen, und R_{43} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, R_{32}-O- oder Halogen bedeutet.

47. Zusammensetzung gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass sie Niob- oder

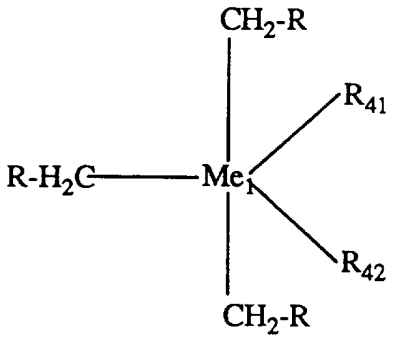
Tantalverbindungen der Formel IXc, IXd oder IXe enthält,



(IXc),



(IXd),



(IXe),

worin

Me_1 für Nb(V) oder Ta(V) steht,

R 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,

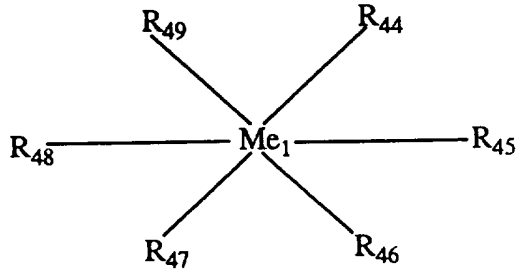
R_{33} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

R_{43} in Formel IXc 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 oder Indenyl darstellt;

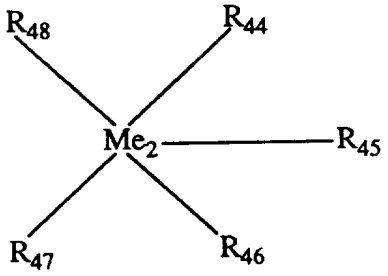
R_{41}, R_{42} und R_{43} in Formel IXd unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C_1-C_4-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl bedeuten; und

R_{41} und R_{42} in Formel IXe 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 oder Indenyl darstellen.

48. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel X oder Xa enthält,



(X),



(Xa),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

einer der Reste R_{44} bis R_{49} einen Rest $-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ der Formel VIIa bedeutet;

wenigstens einer der Reste R_{44} bis R_{49} F, Cl oder Br darstellt;

R_{29}, R_{30} und R_{31} 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;

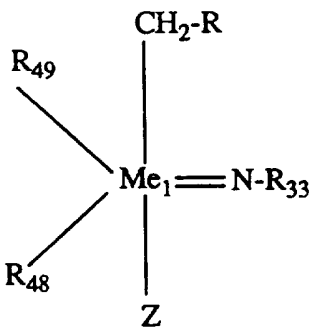
in Formel X zwei oder jeweils zwei und in Formel Xa zwei der übrigen Reste von R_{44} bis R_{49} je zusammen =O oder $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{33} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy 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 R_{44} bis R_{48} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-,

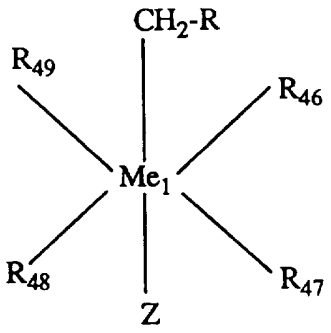
Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1-C_6-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18}-Alkyl, unsubstituiertes 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 X und Xa die übrigen Reste von R_{44} bis R_{49} unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$- oder $R_{32}S$-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} 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.

49. Zusammensetzung gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass sie Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel X oder Xa enthält, worin R_{44} einen Rest der Formel VIIa -CH_2-Si($R_{29}R_{30}R_{31}$)$_3$ und R_{45} F, Cl oder Br darstellen; und
(a) in Formel X R_{46} und R_{47} sowie R_{48} und R_{49} jeweils zusammen den Rest =N-R_{33} bedeuten, oder R_{46} und R_{47} zusammen den Rest =N-R_{33} bedeuten, und R_{48} und R_{49} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl R_{32}-O- oder Halogen darstellen, oder
b) in Formel Xa R_{46} und R_{47} zusammen den Rest =N-R_{33} bedeuten, und R_{48} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, R_{32}-O- oder Halogen bedeuten, oder in Formel Xa R_{46}, R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, R_{32}-O- oder Halogen bedeuten.

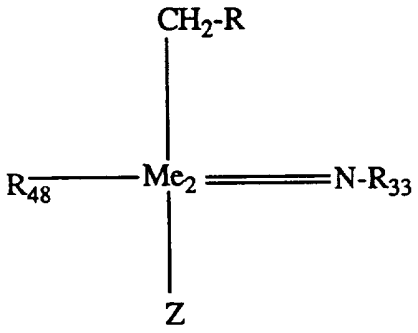
50. Zusammensetzung gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass sie Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel XI, XIa, XIb oder XIc enthält,



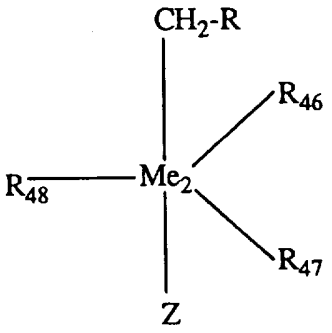
(XI),



(XIa)



(XIb),



(XIc),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

R -Si(C_1-C_4-Alkyl)$_3$ darstellt;

Z für F, Cl oder Br steht;

R_{33} Phenyl oder mit 1 bis 3 C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

(a) R_{48} und R_{49} in Formel XI zusammen die Gruppe $=NR_{33}$ oder einzeln 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 R_{41}, R_{42}, R_{43} und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1-C_4-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen;

(b) R_{46}, R_{47} und R_{48} und R_{49} in Formel XIa 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 oder Indenyl bedeu-

ten;
(c) R_{48} in Formel XIb 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 oder Indenyl darstellt; und
(d) R_{46}, R_{47} und R_{48} in Formel XIc 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 oder Indenyl darstellen.

51. Zusammensetzung gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen der Formel XII, XIIa, XIIb oder XIIc enthält,

$$(R_{33}\text{-}N=)_2Me_1X_aCH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XII)},$$

$$(R_{33}\text{-}N=)R_{46}Me_1X_a(OR_{32})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XIIa)},$$

$$R_{46}R_{47}Me_2X_a(OR_{32})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XIIb)},$$

$$R_{33}\text{-}N=Me_2X_a(OR_{32})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad \text{(XIIc)},$$

worin
Me_1 für Mo(VI) oder W(VI);
Me_2 für Nb(V) oder Ta(V); und
X_a für F, Cl oder Br stehen;
R_{32} 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_{33} Phenyl oder mit 1 oder 2 C_1-C_4-Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeutet;
R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, Indenyl, X_a oder $R_{32}O$- bedeuten; und
R_{48} unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{32}O$- darstellt.

52. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Einkomponenten-Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 20 Mol-% enthält, bezogen auf die

Menge der Monomeren.

53. Zusammensetzung gemäss Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Einkomponenten-Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 15 Mol-% enthält.

54. Zusammensetzung gemäss Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Einkomponenten-Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 10 Mol-% enthält.

55. Zusammensetzung gemäss Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Einkomponenten-Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 5 Mol-% enthält.

56. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Formulierungshilfstoffe enthält.

57. Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus Acetylenen durch Photometathesepolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung, die mindestens ein nichtflüchtiges Acetylen allein oder zusammen mit einem gespannten Cycloolefin und katalytische Mengen mindestens eines Einkomponentenkatalysators aus der Gruppe Molybdän-, Wolfram-, Niob- und Tantalverbindungen enthält, die entweder mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen ohne α-Wasserstoffatome im Substituenten oder wenigstens ein Halogen und nur eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden enthalten,
(a) durch Bestrahlung polymerisiert, oder
(b) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

58. Verfahren gemäss Anspruch 57, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensstufe b) bei Temperaturen von 30 bis 300°C durchgeführt wird.

59. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Materialien oder Reliefabbildungen auf Trägermaterialien, bei dem man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 und gegebenenfalls Lösungsmittel als Schicht auf einem Träger aufbringt, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation bestrahlt, oder die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt, nach der Bestrahlung gegebenenfalls thermisch nachhärtet, und anschliessend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt.

60. Beschichtetes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem Trägermaterial eine Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 aufgebracht ist.

61. Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem Trägermaterial eine polymerisierte Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 aufgebracht ist.

62. Formkörper aus Polymeren der Zusammensetzung gemäss Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio. Application No
PCT/EP 95/04866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D4/00 C08F38/00 C08G61/08

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 C09D C08F 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,0 480 248 (HERCULES) 15 April 1992 see claims 1-3 ---	1-62
A	DATABASE WPI Week 8629 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-187072 XP002000745 & JP,A,61 120 817 (ASAHI CHEMICAL IND) , 7 June 1986 see abstract --- -/--	1-62

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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

3

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 April 1996	- 9. 05. 96
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer Andriollo, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL CHEM. SOC., CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1 April 1991, pages 503-504, XP000564528 MASUDA ET AL.: "Metathesis copolymerisation of cycloalkenes with substituted acetylenes" cited in the application	1-62
A	TETRAHEDRON LETTERS, vol. 34, no. 38, 17 September 1993, pages 6123-6126, XP000564525 GITA B.: "Synthesis of homo and block copolymers of norbornene with W(CO)6 via photo-initiation" cited in the application	1-62
A	DE,A,35 42 319 (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 5 June 1986	1-62
A	US,A,4 667 006 (AI ET AL.) 19 May 1987	1-62
A	EP,A,0 483 722 (HOECHST) 6 May 1992	1-62
P,A	WO,A,95 14051 (CIBA-GEIGY) 26 May 1995	1-62

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatic Application No
PCT/EP 95/04866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-480248	15-04-92	US-A-	5079318	07-01-92
		AU-B-	8578791	16-04-92
		CA-A-	2051059	13-04-92
		JP-A-	4264124	18-09-92
DE-A-3542319	05-06-86	JP-C-	1599169	31-01-91
		JP-B-	2025367	01-06-90
		JP-A-	61166805	28-07-86
		JP-C-	1599185	31-01-91
		JP-B-	2025368	01-06-90
		JP-A-	62039606	20-02-87
		JP-C-	1609863	15-07-91
		JP-B-	2051921	09-11-90
		JP-A-	61130316	18-06-86
		US-A-	5091488	25-02-92
US-A-4667006	19-05-87	JP-C-	1442619	08-06-88
		JP-A-	60001211	07-01-85
		JP-B-	62054329	14-11-87
		JP-C-	1442620	08-06-88
		JP-A-	60049013	18-03-85
		JP-B-	62054330	14-11-87
		US-A-	4767797	30-08-88
EP-A-483722	06-05-92	DE-A-	4034823	07-05-92
		DE-D-	59104239	23-02-95
WO-A-9514051	26-05-95	AU-B-	8141094	06-06-95
		ZA-A-	9409130	18-05-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio. .s Aktenzeichen
PCT/EP 95/04866

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D4/00 C08F38/00 C08G61/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08F 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,0 480 248 (HERCULES) 15.April 1992 siehe Ansprüche 1-3 ---	1-62
A	DATABASE WPI Week 8629 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-187072 XP002000745 & JP,A,61 120 817 (ASAHI CHEMICAL IND) , 7.Juni 1986 siehe Zusammenfassung --- -/--	1-62

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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

3

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24.April 1996	- 9. 05. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde 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	**Bevollmächtigter Bediensteter** Andriollo, G

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio. .s Aktenzeichen
PCT/EP 95/04866

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL CHEM. SOC., CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1.April 1991, Seiten 503-504, XP000564528 MASUDA ET AL.: "Metathesis copolymerisation of cycloalkenes with substituted acetylenes" in der Anmeldung erwähnt	1-62
A	TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 34, Nr. 38, 17.September 1993, Seiten 6123-6126, XP000564525 GITA B.: "Synthesis of homo and block copolymers of norbornene with W(CO)6 via photo-initiation" in der Anmeldung erwähnt	1-62
A	DE,A,35 42 319 (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 5.Juni 1986	1-62
A	US,A,4 667 006 (AI ET AL.) 19.Mai 1987	1-62
A	EP,A,0 483 722 (HOECHST) 6.Mai 1992	1-62
P,A	WO,A,95 14051 (CIBA-GEIGY) 26.Mai 1995	1-62

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatic .s Aktenzeichen
PCT/EP 95/04866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-480248	15-04-92	US-A-	5079318	07-01-92
		AU-B-	8578791	16-04-92
		CA-A-	2051059	13-04-92
		JP-A-	4264124	18-09-92
DE-A-3542319	05-06-86	JP-C-	1599169	31-01-91
		JP-B-	2025367	01-06-90
		JP-A-	61166805	28-07-86
		JP-C-	1599185	31-01-91
		JP-B-	2025368	01-06-90
		JP-A-	62039606	20-02-87
		JP-C-	1609863	15-07-91
		JP-B-	2051921	09-11-90
		JP-A-	61130316	18-06-86
		US-A-	5091488	25-02-92
US-A-4667006	19-05-87	JP-C-	1442619	08-06-88
		JP-A-	60001211	07-01-85
		JP-B-	62054329	14-11-87
		JP-C-	1442620	08-06-88
		JP-A-	60049013	18-03-85
		JP-B-	62054330	14-11-87
		US-A-	4767797	30-08-88
EP-A-483722	06-05-92	DE-A-	4034823	07-05-92
		DE-D-	59104239	23-02-95
WO-A-9514051	26-05-95	AU-B-	8141094	06-06-95
		ZA-A-	9409130	18-05-95