

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 61/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/16102 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04358 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1995 (06.11.95) (30) Prioritätsdaten: 3462/94 17. November 1994 (17.11.94) 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 <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR THE THERMAL POLYMERIZATION OF CYCLICAL OLEFINS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR THERMISCHEN POLYMERISATION VON CYCLISCHEN OLEFINEN		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a process for the thermal polymerization of a cyclical olefin or of at least two different cyclical olefins in the presence of a metal compound as catalyst. The process is characterized in that thermal ring-opening metathesis polymerization is carried out in the presence of a catalytic amount of at least one molybdenum(VI) or tungsten(VI) compound which contains at least two methyl groups or two mono-substituted methyl groups bonded to the metal, the substituent not containing any hydrogen atoms in the α-position. The process is used, for example, for producing thermoplastics shaping compounds, shaped bodies and coatings.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Verfahren zur thermischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine thermische Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung durchführt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metal gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält. Das Verfahren eignet sich zum Beispiel zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, von Formkörpern und Beschichtungen.</p>		

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

Verfahren zur thermischen Polymerisation von cyclischen Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation cyclischer Olefine durch thermische Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation unter Verwendung katalytischer Mengen eines Molybdän- oder Wolframkatalysators, der mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, sowie Träger mit einer Schicht, enthaltend diese Olefine zusammen mit einer katalytischen Menge dieses Katalysators.

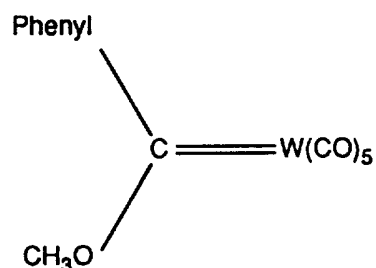
Die thermisch induzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation unter Verwendung katalytischer Mengen von Metallkatalysatoren ist schon seit längerem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben (siehe zum Beispiel Ivin, K.J., Olefin Metathesis 1-12, Academic Press, London (1983)). So herstellbare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

Aus US 4,060,468 ist bekannt, eine Olefin-Metathese-Polymerisation in der Weise durchzuführen, dass man eine Zweikomponentenmischung aus einem Metallsalz ausgewählt aus Wolfram-, Molybdän-, Rhenium- und Tantalsalzen und einem substituierten Phenol oder Benzylalkohol als Cokatalysatoren in ein Reaktionsgefäß mit dem monomeren Olefin gibt und anschließend die gesamte Reaktionsmischung mit UV-Licht bestrahlt. Als Olefine werden nur cyclische und acyclische Kohlenwasserstoffe ohne funktionelle Gruppen beziehungsweise Substituenten erwähnt. Die getrennte Lagerung der Katalysatorkomponenten und der Verfahrensschritt des Mischens der Katalysatorkomponenten direkt vor der

eigentlichen Reaktion machen das bekannte Verfahren technisch aufwendig und umständlich.

Tanielan et al. [Tanielan, C., Kieffer, R., Harfouch, A., Tetrahedron Letters 52:4589-4592 (1977)] beschreiben das Katalysatorsystem $W(CO)_6/CCl_4$, das nach der Bestrahlung mit UV-Licht für die Metathesepolymerisation von Cyclopenten und Norbornen eingesetzt werden kann. Metallcarbonyle sind flüchtig und toxisch, so dass deren Verwendung aus physiologischen Gründen aufwendige Schutzmassnahmen erforderlich macht. Zudem beobachtet man als Konkurrenzreaktion eine radikalische Additionsreaktion unter Bildung monomerer 1-Chlor-2-trichlormethyl-cycloalkanen.

Aus Thoi et al. [Thoi, H.H., Ivin, K.J., Rooney, J.J., J. Mol. Catal. 15:245-270 (1982)] ist bekannt, daß ein Wolframpentacarbonylcarbenkomplex der Formel



ein thermischer Katalysator für die ringöffnende Metathesepolymerisation von Dimethylnorbornen ist, und zusammen mit Phenylacetylen als Cokatalysator auch ein Photokatalysatorsystem für die gleiche Polymerisation darstellt. Dieses Katalysatorsystem hat den schwerwiegenden Nachteil, daß es als gebrauchsfertige Formulierung nur eine geringe Lagerstabilität aufweist, die Carbonylverbindung physiologisch bedenklich ist und die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in Cycloolefinen zu gering ist.

Feldmann et al. [Feldmann, C., et al., in: Stephen J. Lippard (Ed.) Progress in Inorganic Chemistry, 39:3-73 (1991)] beschreiben Molybdän- und Wolframalkylidenkomplexe, die alleine nur schwache, aber zusammen mit Lewis-Säuren wirksame thermische Katalysatoren für die Polymerisation von Cycloolefinen sind.

Mit den bekannten Verfahren lassen sich Polymere aus cyclischen Olefinen durch Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation nur mit hohem Aufwand und in wirtschaftlich unbefriedigender Weise herstellen. Als besondere Nachteile werden die mangelnde Lager-

stabilität, die ein Mischen der Komponenten erst direkt vor der Herstellung zulässt, die mangelnde Toleranz gegenüber funktionalisierten cyclischen Olefinen sowie die Notwendigkeit der Verwendung von zwei Komponenten als Katalysatorsystem empfunden. Es besteht daher ein Bedürfnis, ein vom technischen, wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkt aus verbessertes und allgemein brauchbares Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus cyclischen Olefinen durch Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation bereitzustellen.

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

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

Es wurde gefunden, daß Zusammensetzungen aus gespannten Cycloolefinen und einem Einkomponentenkatalysator thermisch polymerisierbar sind, wenn die Zusammensetzung eine Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung enthält, in der mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen am Metall gebunden sind, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält. Überraschend haben sich diese thermisch stabilen Verbindungen als wirksame Katalysatoren für die thermische Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation erwiesen, wobei trotz der katalytischen Aktivität bei Raumtemperatur die Lagerstabilität von Mischungen aus Cycloolefinen und den Katalysatoren bis etwa einen Monat erhalten bleibt. Die Zusammensetzungen können problemlos bei Raumtemperatur hergestellt und dann bei erhöhter Temperatur nach praktisch allen

Formgebungsverfahren verarbeitet werden. Die Zusammensetzungen zeichnen sich ferner durch lange Topfzeiten, einen kontrollierten Reaktionsverlauf (Vermeidung einer Überhitzung des Reaktionsgemisches), und eine sehr gute Entformbarkeit und Oberflächeneigenschaften aus. Die Zusammensetzungen sind leicht herstellbar (einfaches Vermischen vorteilhaft unter Feuchtigkeitsausschluss). Es müssen ferner keine Lösungsmittel verwendet werden. Die an sich thermisch stabilen Katalysatoren sind nach dem Vermischen mit gespannten Cycloolefinen bei Erhitzen sehr reaktive Katalysatoren, was als überraschend anzusehen ist. Die Reaktivität ist so hoch, dass überraschend eine Vielzahl an gegebenenfalls substituierten Monomeren alleine oder im Gemisch mit wenigstens zwei Cycloolefinen polymerisiert werden können. Die Polymerisate zeichnen sich auch durch Geruchsarmut beziehungsweise -freiheit aus, was darauf hinweist, dass eine vollständige Polymerisation erzielt wird und die Polymerisate höchstens geringe Mengen an Ausgangsmonomeren enthalten.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur thermischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man bei einer Temperatur von mehr als 50°C eine Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung durchführt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

Die übrigen Valenzen des Molybdäns und Wolframs sind bevorzugt mit Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate).

Die Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-verbindungen weisen eine sehr hohe Aktivität auf.

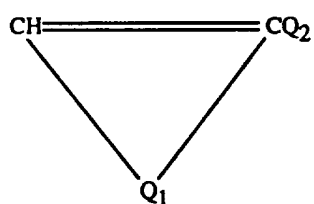
Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte beziehungsweise überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse

- 5 -

bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst, die die chemische Stabilität der Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)verbindungen nicht beeinträchtigen. Bei den Cycloolefinen handelt es sich um gespannte Ringe beziehungsweise Ringsysteme.

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

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens entsprechen die Cycloolefine der Formel I



(I),

worin

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-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, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u⁻, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-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, -NO₂, R₆R₇R₈Si-(O)_u⁻, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

- 6 -

- X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;
- R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- R₄ und R₁₃ unabhängig C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl bedeuten;
- R₅ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₃-C₈-Cycloalkyl substituiert sind;
- R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen; und
u für 0 oder 1 steht;
- wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;
- Q₂ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Halogen, -CN, R₁₁-X₂- darstellt;
- R₁₁ C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet;
- X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist;
- R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;
- wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und
- R₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

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

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

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

In den Definitionen der Substituenten können die Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen geradkettig oder verzweigt sein. Dasselbe gilt auch für den bzw. jeden Alkylteil von Alkoxy-, Alkylthio-, Alkoxy-carbonyl- 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 Alkynylgruppen 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 C₅-C₈-Cycloalkyl, besonders um C₅- oder C₆-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclopropyl, Dimethylcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut geeignete Verbindungen der Formel I sind jene, worin Q₂ Wasserstoff bedeutet.

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

Mit besonderem Vorteil läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit denjenigen Verbindungen der Formel I durchführen, 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 an-kondensiert 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;

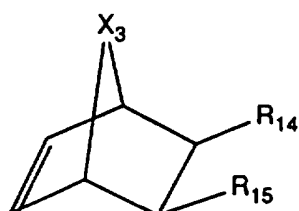
R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Perfluoralkyl, Phenyl oder

- Benzyl darstellen;
 u für 0 oder 1 steht;
 wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;
- Q₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, -CN, R₁₁-X₂- bedeutet;
- R₁₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl darstellt;
- X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und
- R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;
 wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und
- R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

- Aus dieser Gruppe sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin
- Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-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, -NO₂, R₁R₂R₃Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;
- R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;
- R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten;
- X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- 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 II



(II),

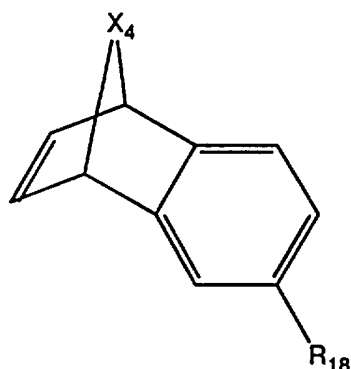
worin

X_3 - CHR_{16} -, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, $(CH_3)_3Si-O$ -, $(CH_3)_3Si$ - oder - $COOR_{17}$; und

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel III



(III)

worin

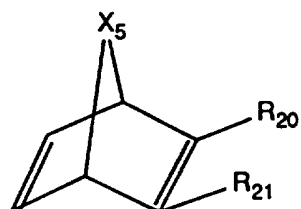
X_4 - CHR_{19} -, Sauerstoff oder Schwefel;

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

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

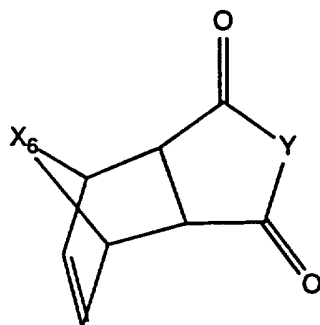
oder der Formel IV

- 12 -



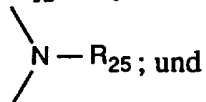
(IV),

worin

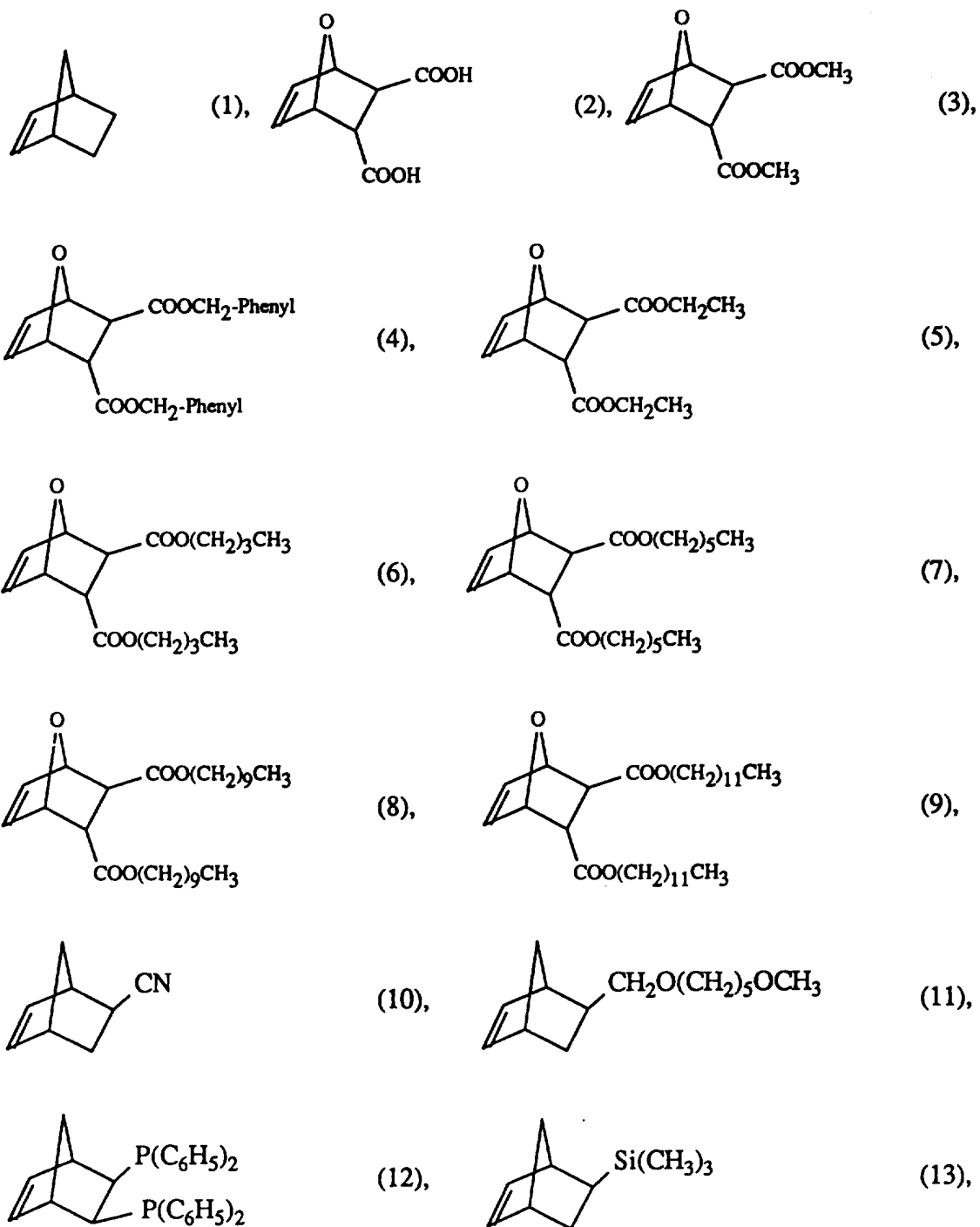
X₅ -CHR₂₂-, Sauerstoff oder Schwefel;R₂₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl;R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₂₃; undR₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten; oder der Formel V entsprechen,

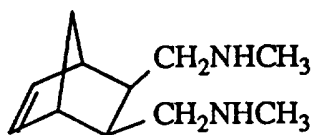
(V),

worin

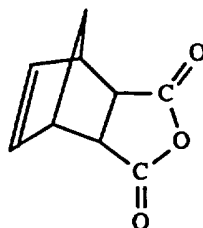
X₆ -CHR₂₄-, Sauerstoff oder Schwefel;R₂₄ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl;Y Sauerstoff oder  N-R₂₅; undR₂₅ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

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

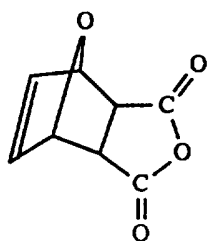




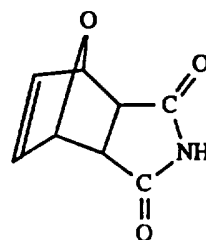
(14),



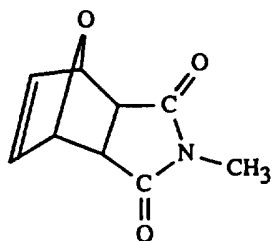
(15),



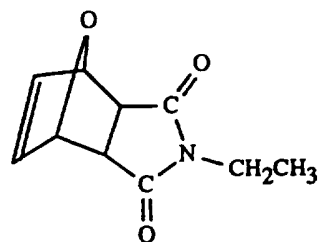
(16),



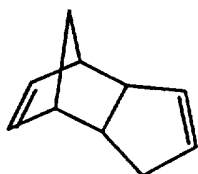
(17),



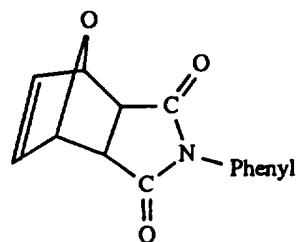
(18),



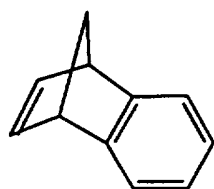
(19),



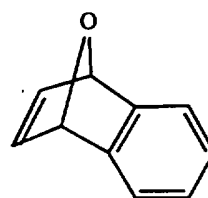
(20),



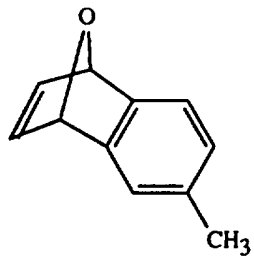
(21),



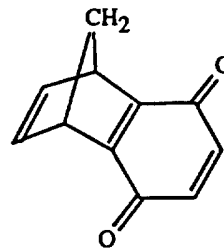
(22),



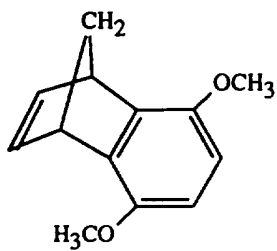
(23),



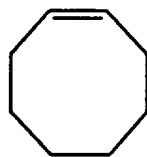
(24),



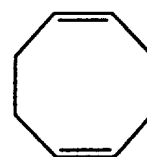
(25),



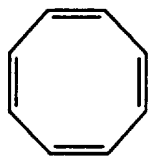
(26),



(27),



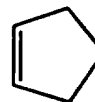
(28),



(29),



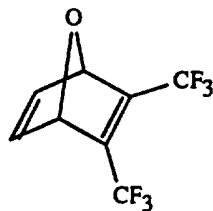
(30),



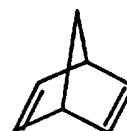
(31),



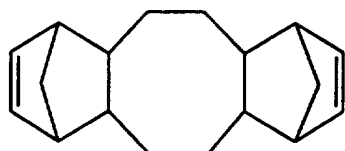
(32),



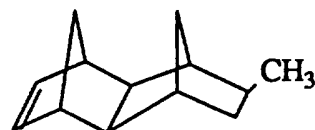
(33),



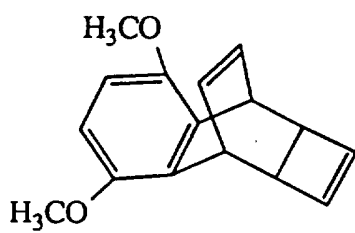
(34),



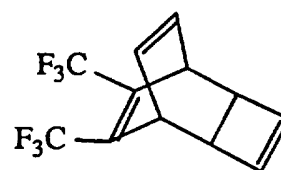
(35),



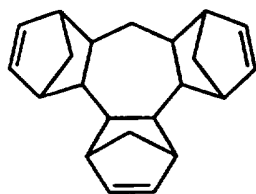
(36),



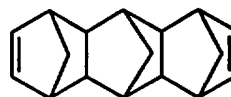
(37),



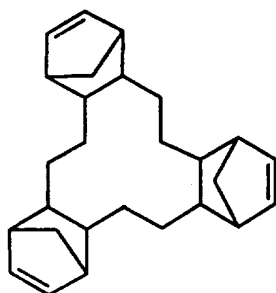
(38),



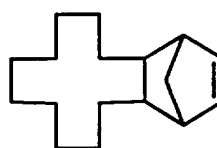
(39),



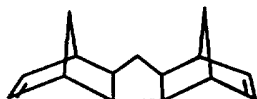
(40),



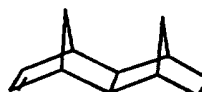
(41),



(42),



(43) und



(44).

Im erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt Monomere zur Polymerisation eingesetzt, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)verbindungen kann es sich um solche handeln, die ein Metallatom oder zwei über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung verbundene Metallatome enthalten. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist 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,



(VII),

worin R H, $-\text{CF}_3$, $-\text{CR}_{26}\text{R}_{27}\text{R}_{28}$, $-\text{SiR}_{29}\text{R}_{30}\text{R}_{31}$, 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.

Bedeutet R_{26} bis R_{31} Alkyl, so kann dieses linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bedeutet 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 $-Si(CH_3)_3$.

Die übrigen Valenzen der Mo(VI)- und W(VI)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen Liganden aus der Gruppe =O, =N- R_{33} , sekundäre Amine mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$ -, $R_{32}S$ -, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Cyclopentadienyl, überbrücktes Biscyclopentadienyl, tridentate monoanionische Liganden, Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen abgesättigt, 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 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, 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 -Alkoxyethyl, 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 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl-, C₁-C₆-Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet.

Sekundäre Amine sind bevorzugt solche der Formel R₃₄R₃₅N-, worin R₃₄ und R₃₅ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder (C₁-C₆-alkyl)₃Si; 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 weiterer Ligand an den Metallatomen oder als Substituent ist bevorzugt Fluor oder Chlor und besonders bevorzugt Chlor.

Das Cyclopentadienyl kann unsubstituiert oder mit ein bis fünf C₁-C₄-Alkyl, besonders Methyl oder -Si(C₁-C₄-Alkyl), besonders -Si(CH₃)₃ substituiert sein. Überbrückte Cyclopentadienyle sind besonders solche der Formel R₃₆-A-R₃₆, worin R₃₆ unsubstituiertes oder mit ein bis fünf C₁-C₄-Alkyl, besonders Methyl, oder -Si(C₁-C₄-Alkyl), besonders -Si(CH₃)₃ substituiertes Cyclopentadienyl darstellt und A für -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -Si(CH₃)₂-, -Si(CH₃)₂-Si(CH₃)₂- oder -Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂- steht.

Bei Ethern als Neutralliganden kann es sich um Dialkylether mit 2 bis 8 C-Atomen oder cyclische Ether mit 5 oder 6 Ringgliedern handeln. Einige Beispiele sind Diethylether, Methylethylether, Diethylether, Di-n-propylether, Di-i-propylether, Di-n-butylether, Ethylenglykoldimethylether, 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, Benzyl dimethylamin und -phosphin, 3,5-Dimethyl-

phenyl-dimethylamin und -phosphin.

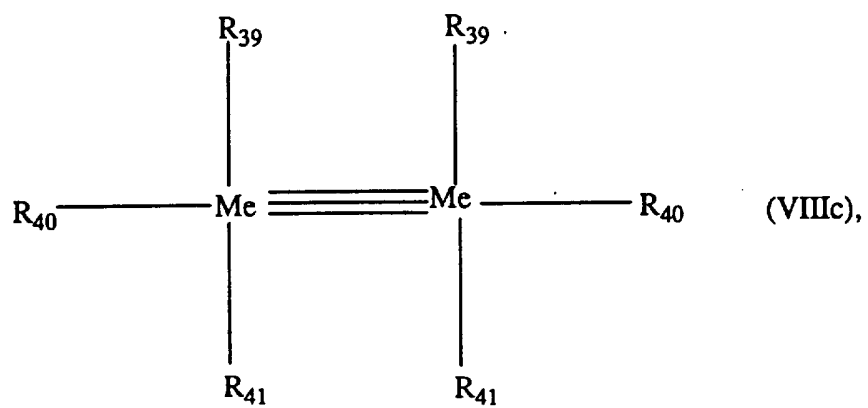
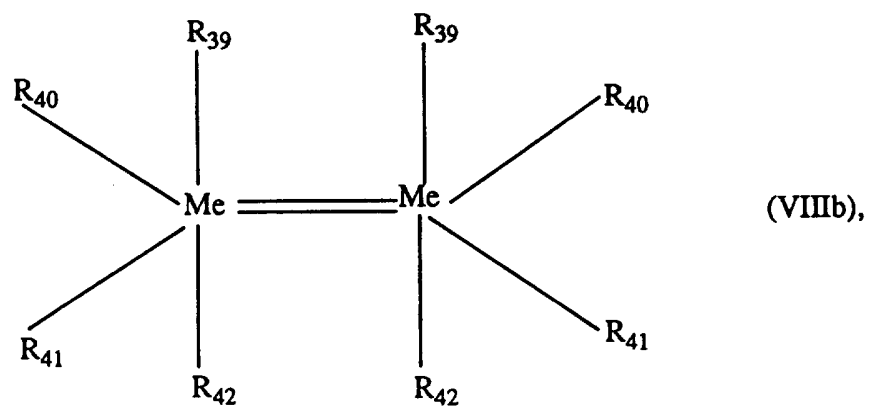
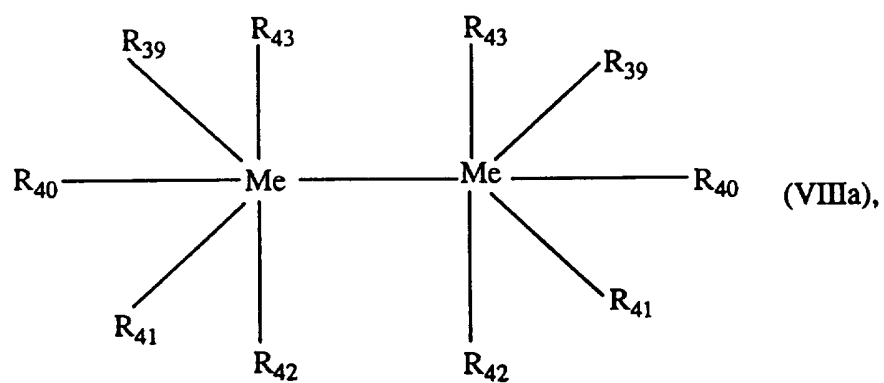
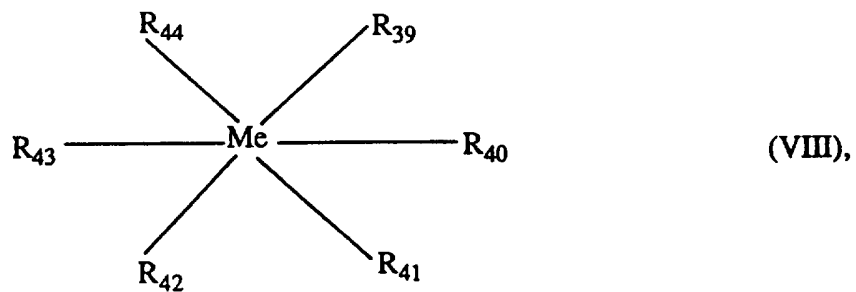
Bei den tridentaten monoanionischen Liganden kann es sich zum Beispiel um Hydro(trispyrazol-1-yl)borate oder Alkyl(trispyrazol-1-yl)borate, die unsubstituiert oder mit ein bis drei C₁-C₄-Alkyl substituiert sind [siehe Trofimenko, S., Chem. Rev., 93:943-980 (1993)], oder um [C₅(R'₅)Co(R₃₇R₃₈P=O)₃][⊖], worin R' H oder Methyl und R₃₇ sowie R₃₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl bedeuten [siehe Kläui, W., Angew. Chem. 102:661-670 (1990)], handeln.

Bei Halogen als Substituent für die Reste R₃₂ und R₃₃ 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.

R₃₂ und R₃₃ 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 R₃₂ 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 R₃₂ und R₃₃ 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, 3,5-Dimethylphenyl oder -benzyl, 3,5-i-Propylphenyl oder -benzyl, 3,5-n- oder -t-Butylphenyl und -benzyl. R₃₃ stellt besonders bevorzugt unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Molybdän- und Wolframverbindungen besonders einer der Formeln VIII bis VIIIc



worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,

mindestens zwei, bevorzugt 2 oder 3, der Reste R_{39} bis R_{43} einen Rest $-\text{CH}_2\text{-R}$ der Formel VII bedeuten, R H, $-\text{CF}_3$, $-\text{CR}_{26}\text{R}_{27}\text{R}_{28}$, $-\text{SiR}_{29}\text{R}_{30}\text{R}_{31}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{16}\text{-Aryl}$ oder $\text{C}_4\text{-C}_{15}\text{-Heteroaryl}$ mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{26} , R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ bedeuten, das unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkoxy}$ substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ oder $\text{C}_4\text{-C}_9\text{-Heteroaryl}$ ist, das unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiert ist; und

R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten;

je zwei der übrigen Reste von R_{39} bis R_{43} $=\text{O}$ oder $=\text{N-R}_{33}$ bedeuten und R_{33} unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiertes lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Halogen substituiertes $\text{C}_5\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ 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, $\text{R}_{32}\text{O-}$ oder $\text{R}_{32}\text{S-}$, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Halogen substituiertes $\text{C}_5\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino}$, $\text{Di(C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl)amino-C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$ oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

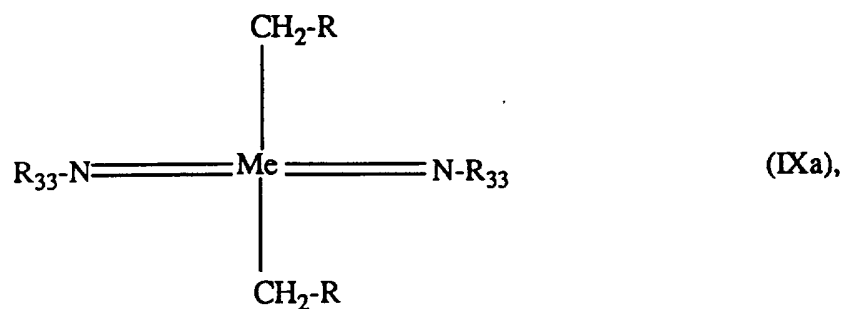
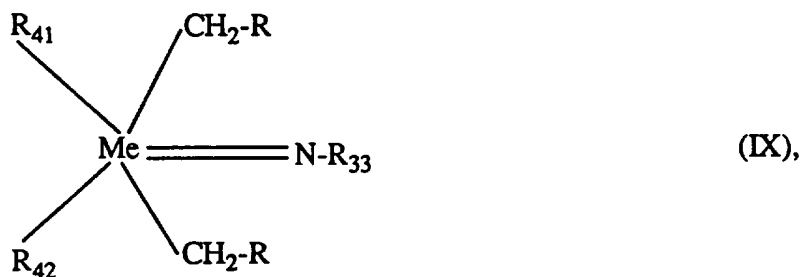
Für die Reste R und R_{26} bis R_{33} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemässen Verfahren Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel VIII verwendet, worin

- a) R_{39} bis R_{44} einen Rest der Formel VII $-\text{CH}_2\text{-R}$ bedeuten, oder
 b) R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII $-\text{CH}_2\text{-R}$ darstellen, R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=\text{N-R}_{33}$ bedeuten, und R_{43} und R_{44} zusammen unabhängig voneinander $\text{R}_{32}\text{-O-}$ oder Halogen darstellen, oder
 c) R_{43} und R_{44} zusammen und R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=\text{N-R}_{33}$ bedeuten, und R_{39} und R_{40} einen Rest der Formel VII $-\text{CH}_2\text{-R}$ 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 VII darstellen, wobei es sich bei dem Rest der Formel VII besonders bevorzugt um $-\text{CH}_2\text{-Si}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_3$ handelt.

Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formeln IX, IXa oder IXb verwendet



[Schrock, R.R., Murdbeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist jener, daß bei flüssigen Monomeren das Verfahren ohne die Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann. Inert bedeutet, dass sich die Wahl der Lösungsmittel nach der Reaktivität der Molybdän- und Wolframverbindungen richtet, zum Beispiel, dass protisch polare Lösungsmittel nicht verwendet werden, wenn Substitutionsreaktionen wie der Austausch von Halogen durch Alkoxy zu erwarten sind.

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, Trimethylsulfon, Tetramethylsulfon), 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.

Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Gemische solcher Lösungsmittel.

Es ist besonders hervorzuheben, dass die erfindungsgemäss im Verfahren eingesetzten Zusammensetzungen aus einem gegebenenfalls substituierten Cycloolefin und Katalysator oft unempfindlich gegen Sauerstoff sind, was eine Lagerhaltung sowie Reaktionsaus-

führung ohne Schutzgas ermöglicht. Es empfiehlt sich aber der Ausschluss von Feuchtigkeit, also die Verwendung trockener Reaktions- und Lagerbedingungen.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzten Monomere der Formel I und Katalysatoren können sowohl getrennt als auch gemeinsam als Gemisch gelagert werden, da der verwendete Katalysator eine besonders hohe Stabilität aufweist. Das Gemisch kann vor der thermischen Polymerisation als gebrauchsfertige Formulierung gelagert werden, was für die grosstechnische Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens von Vorteil ist. Die Lagerung erfolgt wegen der Lichtempfindlichkeit besonders im UV-Licht zweckmässig unter Lichtausschluss.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zusätzlich weitere nichtflüchtige offenkettige Comonomere enthalten, die mit den gespannten Cycloolefinen Copolymere bilden. Bei Mitverwendung von zum Beispiel Dienen können sich vernetzte Polymerisate bilden. Einige Beispiele für solche Comonomere sind olefinisch mono- oder di-ungesättigte Verbindungen wie Olefine und Diene aus der Gruppe Penten, Hexen, Hepten, Octen, Decen, Dodecylen, Acryl- und Methacrylsäure, deren Ester und Amide, Vinylether, Styrol, Butadien, Isopren und Chlorbutadien.

Die weiteren zur Metathesepolymerisation fähigen Olefine sind in der erfindungsgemässen Zusammensetzung zum Beispiel in einer Menge von bis zu 80 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 80 Gew. %, bevorzugter 0,5 bis 60 Gew. % und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew. % enthalten, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen der Formel I und weiterer zur Metathesepolymerisation fähiger Olefine.

Die erfindungsgemäss zu verwendende polymerisierbare Zusammensetzung kann Formulierungshilfsstoffe enthalten. Als solche sind die oben als Lösungsmittel angegebenen Verbindungen geeignet. 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 beeinflussen, 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 Bei-

spiele 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.

Katalytische Mengen bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Menge von 0,001 bis 20 Mol-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 15 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomers.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 60°C und bevorzugter mindestens 70°C durchgeführt. Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 60°C bis 300°C, bevorzugt 60°C bis 250°C, besonders bevorzugt 60°C bis 200°C und insbesondere bevorzugt 70°C bis 160°C durchgeführt. Nach der Polymerisation kann es vorteilhaft sein, die Polymeren bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel 80°C bis 200°C, nachzutempeln.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Cycloolefinen handelt es sich um gespannte Ringe. Cyclohexen als Ausnahme kann generell mit Olefin-Metathese nicht homopolymerisiert 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.

Bei den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Polymerisaten kann es sich um Homopolymere oder Copolymere mit statistischer Verteilung der Struktureinheiten, Pfropfpolymere oder um Blockpolymere handeln, sowie um vernetzte Polymere dieser Art. Sie können ein mittleres Molekulargewicht (\overline{M}_w) von z. B. 500 bis zu 2 Millionen Dalton, vorzugsweise 1000 bis 1 Million Dalton (bestimmt nach GPC durch Vergleich mit engverteilten Polystyrolstandards) aufweisen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können thermoplastisch verformbare Werkstoffe zur Herstellung von Formkörpern aller Art und Beschichtungen hergestellt werden. Vorteilhaft werden Formgebung und Polymerisation in lösungsmittelfreien Reaktivsystemen verbunden, wobei Verarbeitungsverfahren wie zum Beispiel Spritzgiessen, Extrusion, Polymerisationen in vorgegebenen Formen (gegebenenfalls unter Druck) angewendet werden können.

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

Die erfindungsgemäss hergestellten Polymere 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 und die hohe Lösungsmittelbeständigkeit zu erwähnen.

Diese Polymeren eignen sich zur Herstellung von medizinischen Geräten, Implantaten oder Kontaktlinsen; zur Herstellung von elektronischen Bauteilen; als Bindemittel für Lacke; als härtbare Zusammensetzungen für den Modellbau oder als Klebstoffe zum Verkleben von Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien (zum Beispiel Teflon, Polyethylen und Polypropylen), sowie als polymerisierbare Zusammensetzung in der Stereolithographie. Die erfindungsgemäss hergestellten Polymere können auch zur Herstellung von Lacken verwendet werden, wobei einerseits klare (transparente) und sogar pigmentierte Zusammensetzungen verwendet werden können. Es können sowohl Weiss- als auch Buntpigmente verwendet werden. Ferner ist die Herstellung von Formkörpern nach thermoplastischen Formgebungsverfahren für Gebrauchsgegenstände aller Art zu erwähnen.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden polymerisierbaren Zusammensetzungen eignen

sich auch zur Herstellung von Schutzschichten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von beschichteten Materialien auf Substraten, bei dem man eine Zusammensetzung aus cyclischem Olefin, Katalysator 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 erwärmt. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Substraten modifiziert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Trägermaterial, das mit einem erfindungsgemäßen Oligomer oder Polymer beschichtet ist und das ein Vernetzungsmittel enthält. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Trägermaterial, das mit einem erfindungsgemäßen Oligomer oder Polymer beschichtet ist. Diese Materialien eignen sich zur Herstellung von Schutzschichten oder Reliefabbildungen. Geeignete Vernetzungsmittel, die z.B. in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.% enthalten sein können, sind vor allem organische Bisazide, besonders das käufliche 2,6-Bis(4-azidobenzyliden)-4-methyl-cyclohexanon.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein beschichtetes Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass auf einem Träger eine Schicht aus (a) einem cyclischen Olefin oder mindestens zwei verschiedenen cyclischen Olefinen und (b) einer katalytisch wirksamen Menge mindestens einer Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, aufgebracht ist.

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 Materialien kann nach bekannten Methoden wie zum Beispiel Streichen, Rakeln, Giessverfahren wie Vorhanggiessen oder Schleudergiessen erfolgen.

Bei Beschichtungen werden oft besonders gute Resultate erzielt, wenn man zur thermischen Ringöffnungsmetathese-Polymerisation Cycloolefine verwendet, die zusätzlich 1 bis drei und bevorzugt eine weitere Doppelbindung enthalten und die im Rahmen der Erfindung polycyclische kondensierte oder direkt oder über Brückengruppen verknüpfte Ringsysteme darstellen.

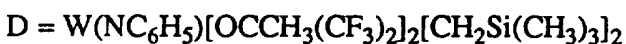
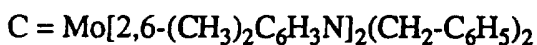
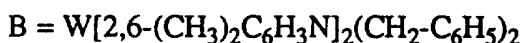
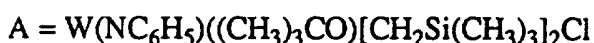
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Beispiele 1 bis 6: Polymerisation von Biscyclopentadien.

5 g Biscyclopentadien (frisch über Natrium destilliert) werden mit 1 Gew.-% Katalysator vermischt und in eine Form gegossen. Dann wird bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen polymerisiert und nach Ende der Gelierung eine Stunde bei 120°C nachgetempert. Weitere Angaben finden sich in Tabelle 1.

Die Monomer/Katalysator-Mischungen sind bei Raumtemperatur (20°C) während mindestens 3 Tagen stabil, beobachtet an einem praktisch nicht feststellbaren Viskositätsanstieg. Die Gelierungszeiten werden mit einem Viskosimeter gemessen und sind folgendermassen definiert: Beginn Gelierung bedeutet Zeit für einen relativen Viskositätsanstieg von 10%; Ende Gelierung bedeutet Zeit für einen relativen Viskositätsanstieg von 90% des Maximalwertes.

Als Katalysatoren werden eingesetzt:



Als Monomer wird Verbindung (20) eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1:

<u>Bei-</u> <u>spiel</u>	<u>Kataly-</u> <u>sator</u>	<u>Tempera-</u> <u>tur (°C)</u>	<u>Beginn Ge-</u> <u>lierung (sec)</u>	<u>Ende Gelie-</u> <u>rung (sec)</u>	<u>Glasumwandlungs-</u> <u>temperatur (°C)</u>
1	A	60	1160	2100	118
2	A	70	430	700	135

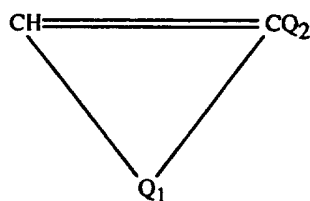
- 30 -

3	A	80	340	520	136
4	B	70	380	610	65
5	B	80	250	365	100
6	C	70	9400	25000	<20 ¹⁾
7	D	60	7200	10800	132

¹⁾ Gummiartiges Polymer

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur thermischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man bei einer Temperatur von mehr als 50°C eine Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung durchführt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um monocyclische Ringe oder polycyclische, überbrückte oder kondensierte Ringsysteme mit 2 bis 4 Ringen handelt, die unsubstituiert oder substituiert sind und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe O, S, N und Si in einem oder mehreren Ringen und gegebenenfalls kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 16 Ringglieder enthalten.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 12 Ringglieder enthalten.
5. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Olefine weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthalten.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Cycloolefine der Formel I



(I)

entsprechen, 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)-NR₁₂- ist;

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der alicyclische Ring, den Q₁ zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe bildet, 3 bis 16 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Ring-system handelt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Q₂ in Formel I für Wasserstoff steht.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-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, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q₁ mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-,

- C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;
 R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
 M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;
 R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten;
 R₅ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiert sind;
 R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;
 u für 0 oder 1 steht;
 wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;
 Q₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, -CN, R₁₁-X₂- bedeutet;
 R₁₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl darstellt;
 X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und
 R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;
 wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und
 R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

10. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I

- Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-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, -NO₂, R₁R₂R₃Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem an

- 35 -

benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist; R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten;

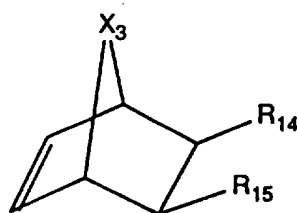
X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- stehen;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

und Q₂ Wasserstoff bedeutet.

11. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um Norbornen oder Norbornenderivate handelt.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Norbornenderivaten um solche der Formel II



(II),

worin

X₃ -CHR₁₆-, Sauerstoff oder Schwefel;

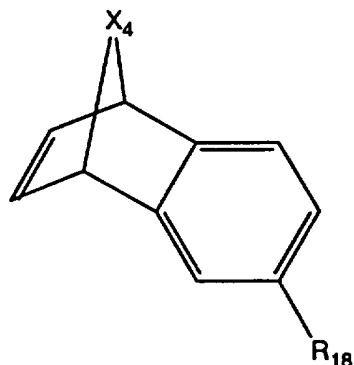
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; und

R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder

um solche der Formel III

- 36 -



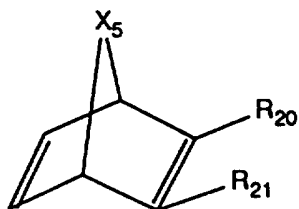
(III),

worin

 X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel;R₁₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; undR₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten;

oder

um solche der Formel IV



(IV),

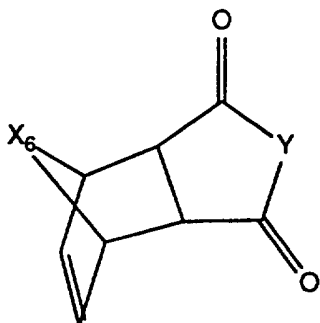
worin

 X_5 -CHR₂₂-, Sauerstoff oder Schwefel;R₂₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl;R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₂₃; undR₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder

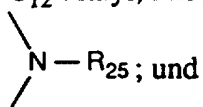
um solche der Formel V handelt,

- 37 -



(V),

worin

 X_6 -CHR₂₄-, Sauerstoff oder Schwefel; R_{24} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl;Y Sauerstoff oder  N-R₂₅; und R_{25} Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um solche handelt, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

14. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe zwei- oder dreimal am Metallatom gebunden ist.

15. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die am Metallatom gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe der Formel VII entspricht,



(VII),

worin R H, -CF₃, -CR₂₆R₂₇R₂₈, -SiR₂₉R₃₀R₃₁, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl oder C₄-C₁₅-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{26} , R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C₁-C₁₀- Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} C₆-C₁₀-Aryl oder C₄-C₉-Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy ist; und

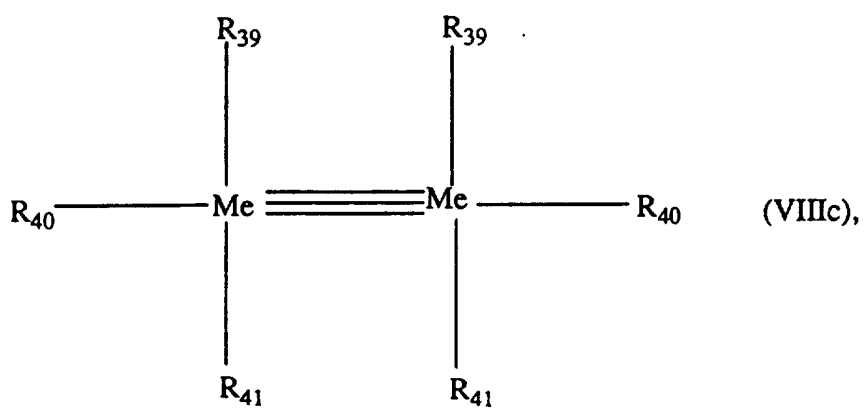
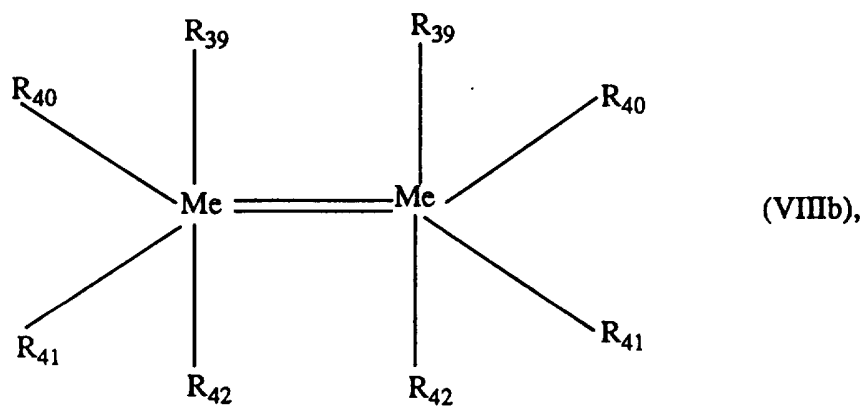
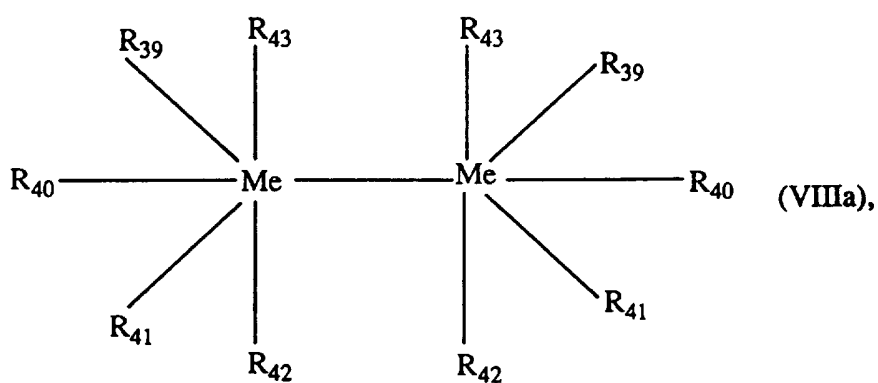
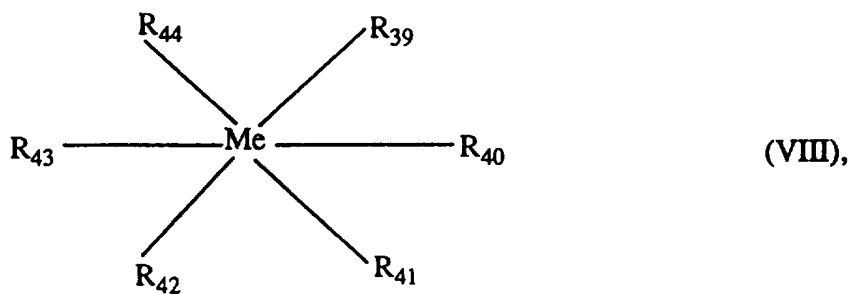
R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl

bedeuten.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R in Formel VII H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, unsubstituiertes oder mit Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, $-\text{CF}_3$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ darstellt.

17. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die übrigen Valenzen der Mo(VI)- und W(VI)-Atome gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen Liganden aus der Gruppe $=\text{O}$, $=\text{N}-\text{R}_{33}$, sekundäre Amine mit 2 bis 18 C-Atomen, $\text{R}_{32}\text{O}-$, $\text{R}_{32}\text{S}-$, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl, tridentate monoanionische Liganden und Neutralliganden 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, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)amino, $\text{Di}(\text{C}_1$ - 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, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)amino, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)amino- C_1 - C_3 -alkyl 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, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)amino, $\text{Di}(\text{C}_1$ - 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, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)amino, $\text{Di}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet.

18. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Molybdän- und Wolframverbindungen einer der Formeln VIII bis VIIIc entsprechen



worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,

mindestens zwei der Reste R_{39} bis R_{43} einen Rest $-\text{CH}_2\text{-R}$ der Formel VII bedeuten, R H, $-\text{CF}_3$, $-\text{CR}_{26}\text{R}_{27}\text{R}_{28}$, $-\text{SiR}_{29}\text{R}_{30}\text{R}_{31}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{16}\text{-Aryl}$ oder $\text{C}_4\text{-C}_{15}\text{-Heteroaryl}$ mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{26} , R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ bedeuten, das unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkoxy}$ substituiert ist, oder R_{26} und R_{27} diese Bedeutung haben und R_{28} $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ oder $\text{C}_4\text{-C}_9\text{-Heteroaryl}$ ist, das unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiert ist; und

R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten;

je zwei der übrigen Reste von R_{39} bis R_{43} $=\text{O}$ oder $=\text{N-R}_{33}$ bedeuten und R_{33} unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ substituiertes lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Halogen substituiertes $\text{C}_5\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ 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, $\text{R}_{32}\text{O-}$ oder $\text{R}_{32}\text{S-}$, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ oder Halogen substituiertes $\text{C}_5\text{-}$ oder $\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy-methyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxyethyl}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$ oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

19. Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel VIII als Katalysatoren verwendet, worin

a) R_{39} bis R_{44} einen Rest der Formel VII $-\text{CH}_2\text{-R}$ bedeuten, oder

tet,

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.

21. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)verbindungen um

$W(=N-C_6H_5)(OC(CH_3)_3)(Cl)[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Mo=Mo[CH_2Si(CH_3)_3]_3$,
 $W(=N-C_6H_5)(OC(CF_3)_2CH_3)_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $W(=NC_6H_5)[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl$,
 $Mo(=N-2,6-dimethylC_6H_5)_2[(CH_2-C_6H_5)]_2$, $W[2,6-(CH_3)_2C_6H_3N]_2(CH_2-C_6H_5)_2$,
 $Mo(=N-2,6-diisopropylC_6H_5)_2[(CH_2-C_6H_5)]_2$,
 $Mo(=N-2,6-diisopropylC_6H_5)_2[(CH_2C(CH_3)_2-C_6H_5)]_2$ und
 $Mo(=N-2,6-dimethylC_6H_5)_2(CH_3)_2$ (Tetrahydrofuran) handelt.

22. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindungen in einer Menge von 0,001 bis 20 Mol-% eingesetzt werden, bezogen auf die Menge des Cycloolefins.

23. Beschichtetes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Träger eine Schicht aus (a) einem cyclischen Olefin oder mindestens zwei verschiedenen cyclischen Olefinen und (b) einer katalytisch wirksamen Menge mindestens einer Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, aufgebracht ist.

24. Trägermaterial, das mit einem gemäss Anspruch 1 hergestellten Oligomer oder Polymer beschichtet ist und das ein Vernetzungsmittel enthält.

25. Beschichtetes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Träger eine Schicht aus einem gemäss Anspruch 1 hergestellten Polymer aufgebracht ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/04358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 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 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.
X	<p>ORGANOMETALLICS, vol. 13, no. 12, April 1994, US, XP000564434 P.A.VAN DER SCHAAF ET ALL.: "Tungsten(VI)Phenylimido Alkylidene Complexes Containing a Monoanionic O,N-Chelating Ligand and Their Isolated Precursor Complexes:X-ray Structures of W(CHSiMe3)3(=NPh)[OCPh2(2-py)] and W(=CHSiMe3)(CH2SiMe3)(=NPh)[OCPh2(2-py)]" see page 1433</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 February 1996

Date of mailing of the international search report

19.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04358

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1992, LETCHWORTH GB, pages 717-719, XP002000035 P.A.VAN DER SCHAAF ET ALL.: "New Ring-opening Metathesis Polymerization Catalyst based on a Five-coordinate Tungsten(VI)Alkylidene Complex Containing an ortho-Chelating Arylamine Ligand;X-ray Structure of [W{C6H4(CH2NMe2)-2}(=NPh)(=CHSiMe3)(CH2SiMe3)]"</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04358

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G61/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>ORGANOMETALLICS, Bd. 13, Nr. 12, April 1994, US, XP000564434 P.A.VAN DER SCHAAF ET ALL.: "Tungsten(VI)Phenylimido Alkylidene Complexes Containing a Monoanionic O,N-Chelating Ligand and Their Isolated Precursor Complexes:X-ray Structures of W(CHSiMe3)3(=NPh)[OCPh2(2-py)] and W(=CHSiMe3)(CH2SiMe3)(=NPh)[OCPh2(2-py)]" siehe Seite 1433</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> * "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 | <ul style="list-style-type: none"> * "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 erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher 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 |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Februar 1996	19.04.96

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 Stienon, P
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04358

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1992, LETCHWORTH GB, Seiten 717-719, XP002000035 P.A.VAN DER SCHAAF ET ALL.: "New Ring-opening Metathesis Polymerization Catalyst based on a Five-coordinate Tungsten(VI)Alkylidene Complex Containing an ortho-Chelating Arylamine Ligand;X-ray Structure of [W{C6H4(CH2NMe2)-2}(=NPh)(=CHSiMe3)(CH2SiMe3)]"</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

1