

Verfahren zur Polymerisation von cyclischen Olefinen und photopolymerisierbare Zusammensetzung

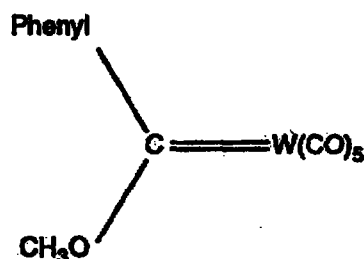
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation cyclischer Olefine durch photochemische Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation unter Verwendung katalytischer Mengen eines Molybdän-, Wolfram-, Titan-, Niob- oder Tantal-katalysators, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind, sowie Zusammensetzungen 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. Dagegen ist zur photochemisch induzierten Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation nur wenig bekannt geworden und kommerzielle Anwendungen haben sich bis heute nicht ergeben.

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 Tantal-salzen 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.

Die bekannten photochemisch aktivierbaren Katalysatoren benötigen also stets einen Cokatalysator, wodurch die Qualität der hergestellten Polymere bedingt durch die gewählte Art und Reihenfolge der Reagenzien stark schwanken kann.

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

öffnungs-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 $[\text{Ru}(\text{Cumen})\text{Cl}_2]_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ 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. Die Katalysatoraktivität ist jedoch niedrig, wodurch man lange Reaktionszeiten benötigt und zudem nur relativ geringe Polymerausbeuten erzielt. Es wird nicht beschrieben, dass diese Katalysatoren für photoinduzierte Ringöffnungsmetathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen geeignet sind.

Es wurde gefunden, daß Zusammensetzungen aus gespannten Cycloolefinen und einem Einkomponentenkatalysator photochemisch polymerisierbar sind, wenn die Zusammensetzung eine Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung enthält, in der mindestens ein Halogen und eine Silylmethylgruppe am Metall gebunden sind. Überraschend haben sich diese thermisch stabilen Verbindungen als wirksame Katalysatoren für die photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation erwiesen, wobei trotz der photochemischen Reaktivität die Lagerstabilität von Mischungen aus Cycloolefinen und den Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindungen erhalten bleibt.

Es wurde ferner überraschend gefunden, dass die genannten Katalysatoren schon nach einer kurzen Bestrahlung in Gegenwart von Cycloolefinen als thermische Katalysatoren wirken, so dass die photochemische und thermische Polymerisation in Kombination ange-

wendet werden können.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur photokatalytischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine photochemische Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung durchführt, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind.

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

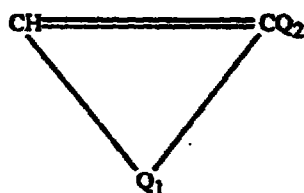
Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder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

Thermostabilität bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die photokatalytisch aktiven Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindungen unter Erwärmen keine aktiven Spezies für die Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation bilden. Der Katalysator kann zum Beispiel bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur wie etwa + 40°C innerhalb von Wochen unter Lichtausschluss keine Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation initiieren. Während dieser Zeit wird nur eine unbedeutende Menge an Monomer (weniger als 0,2 Gew.-%) umgesetzt. Die Thermostabilität kann zum Beispiel bestimmt werden, indem man eine Toluol-Lösung mit 20 Gew.-% Monomer und 0,33

Gew.-% Titan-, Molybdän-, Wolfram-, Niob- oder Tantal-katalysator bei 50°C 96 Stunden in der Dunkelheit lagert und eine eventuell gebildete Polymermenge, erkennbar am Viskositätsaufbau und durch Ausfällen in einem Fällungsmittel, beispielsweise Ethanol, Filtration und Trocknen quantitativ bestimmbar, nicht mehr als 0,5 Gew.-% und bevorzugt nicht mehr als 0,2 Gew.-% beträgt.

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

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



(I),

worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, $=O$, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si-(O)_u$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Cyanoalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_6-C_{16} -Aryl, C_7-C_{16} -Aralkyl, C_3-C_6 -Heterocycloalkyl, C_3-C_{16} -Heteroaryl, C_4-C_{16} -Heteroaralkyl oder R_4-X -substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit $-CO-O-CO-$ oder $-CO-NR_5-CO-$ substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si-(O)_u$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1-C_6 -Cyanoalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_6-C_{16} -Aryl, C_7-C_{16} -Aralkyl, C_3-C_6 -Hetero-

cycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-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-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 Heterocyclo-
alkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= aus-
gewählt 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-, Alkoxycarbonyl- und von weiteren Alkyl-enthaltenden Gruppen. Diese Alkylgruppen enthalten bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Diese Alkenyl- und 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 Q_2 Wasserstoff bedeutet.

Ferner sind für die Polymerisation Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin der alicyclische Ring, den Q_1 zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe bildet, 3 bis 16, bevorzugter 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, 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, $=O$, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si-(O)_n$ -, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{12} -Heteroaryl, C_4 - C_{12} -Heteroaralkyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q_1 mit $-CO-O-CO$ - oder $-CO-NR_5-CO$ - substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si$ -, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{12} -Heteroaryl, C_4 - C_{12} -Heteroaralkyl oder R_{13} - X_1 - substituiert ist;

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

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

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen;

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

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

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

u für 0 oder 1 steht;

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

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

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

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und

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

wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, -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

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

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

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=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, $R_1R_2R_3Si$ -, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, $R_6R_7R_8Si$ -, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_{13} -X₁- substituiert ist;

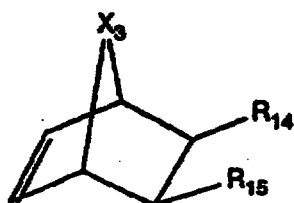
R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

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

X und X_1 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- stehen;
 R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;
 und Q₂ 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).

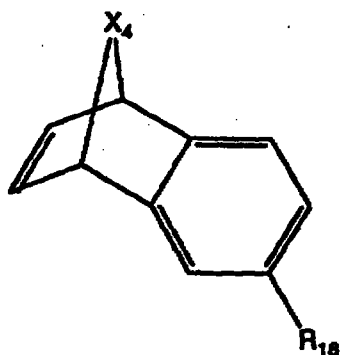
worin

X_3 -CHR₁₆-, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; und

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel III



(III)

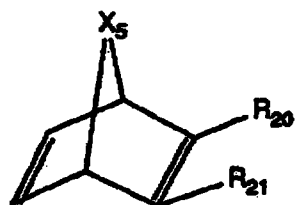
worin

X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{19} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und

R_{18} Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten;

oder der Formel IV



(IV),

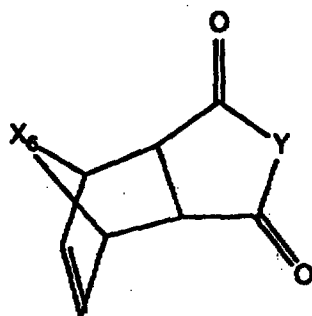
worin

X_5 $-\text{CHR}_{22}$ -, Sauerstoff oder Schwefel;

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

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}$ -, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ oder $-\text{COOR}_{23}$; und

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



(V),

worin

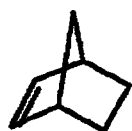
X_6 $-\text{CHR}_{24}$ -, Sauerstoff oder Schwefel;

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

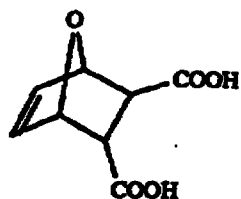
Y Sauerstoff oder $\text{N}-\text{R}_{25}$; und

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

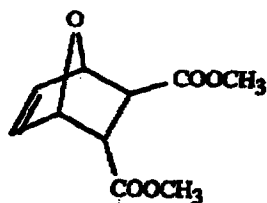
Folgende Verbindungen der Formel I sind für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren besonders gut geeignet, wobei bi- und polycyclische Systeme durch Diels-Alder-Reaktionen zugänglich sind:



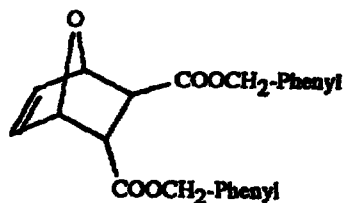
(1),



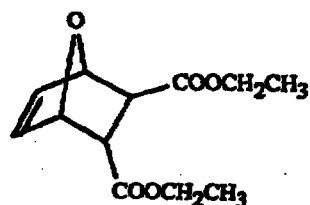
(2),



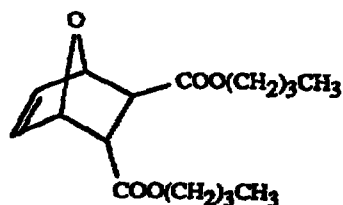
(3),



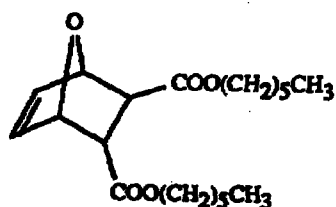
(4),



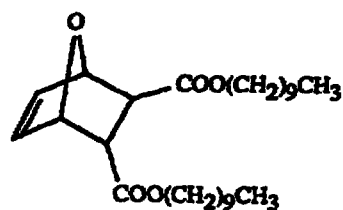
(5),



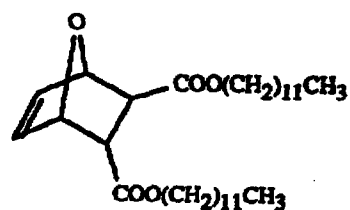
(6),



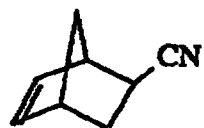
(7),



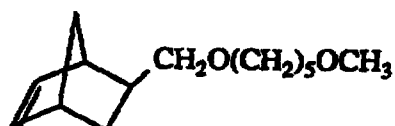
(8),



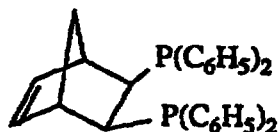
(9),



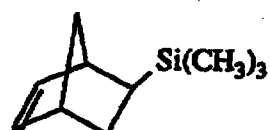
(10),



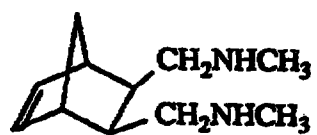
(11),



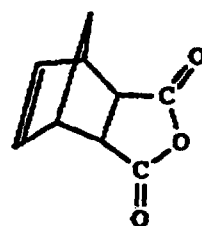
(12),



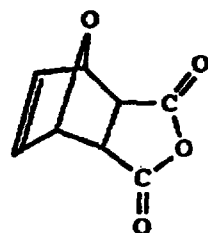
(13),



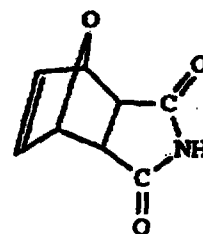
(14),



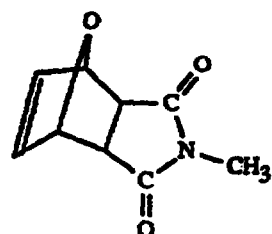
(15),



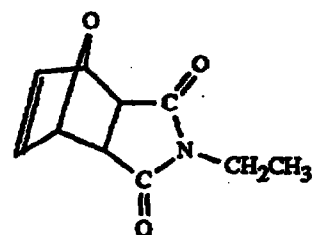
(16),



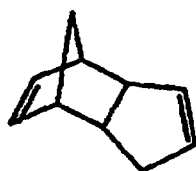
(17),



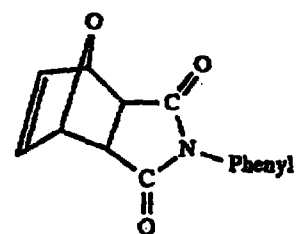
(18),



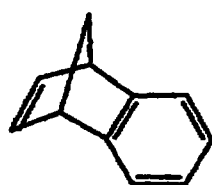
(19),



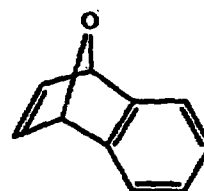
(20),



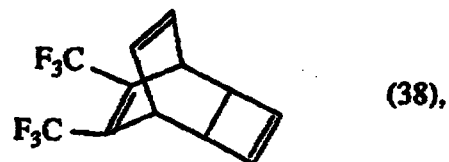
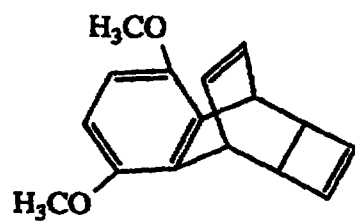
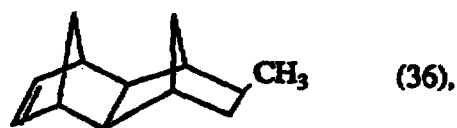
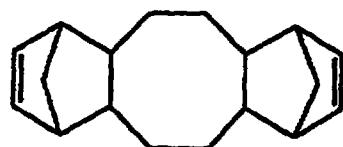
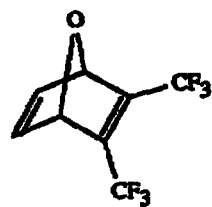
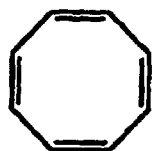
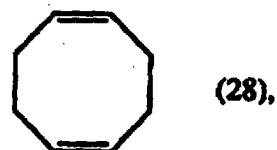
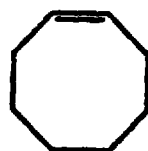
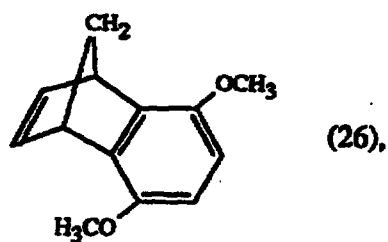
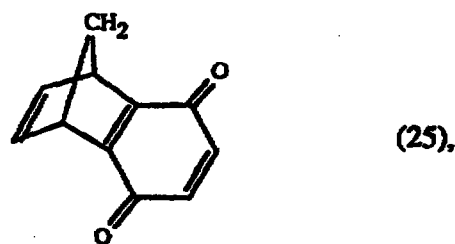
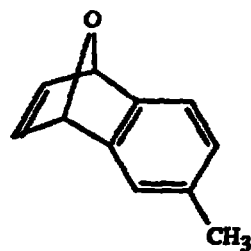
(21),

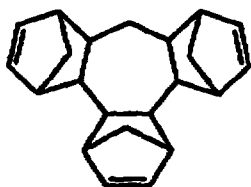


(22),

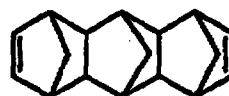


(23),

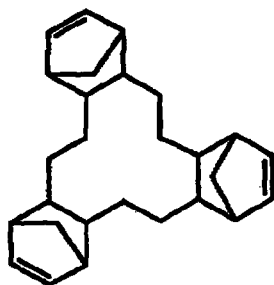




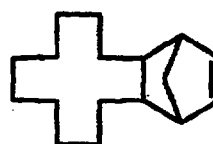
(39),



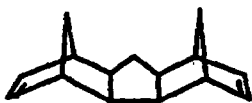
(40),



(41),



(42),



(43) und



(44).

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)-, Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen handelt es sich um solche, die ein Metallatom enthalten. Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)verbindungen kann es sich um solche handeln, die ein Metallatom oder zwei über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung verbundene Metallatome enthalten. Die übrigen Valenzen des Titans, Niobs, Tantals, Molybdäns und Wolframs sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, wobei die Definition der Thermostabilität eingangs gegeben wurde. Bei dem an das Metallatom gebundenen Halogen handelt es sich bevorzugt um F, Cl, Br und I, bevorzugter um F, Cl und Br und besonders bevorzugt um F oder Cl. Der Silylmethyliligand entspricht bevorzugt der Formel VII,



(VII),

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

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

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

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

Einige Beispiele für die Gruppe der Formel VII sind $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ und $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$. Ganz besonders bevorzugt ist $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Die übrigen Valenzen der Ti(IV), Nb(V)-, Ta(V)-, Mo(VI)- und W(VI)-Atome können mit gleichen oder verschiedenen neutralen Liganden abgesättigt sein, beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus $=\text{O}$, $=\text{N-R}_{33}$, sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $\text{R}_{32}\text{O-}$, $\text{R}_{32}\text{S-}$, Halogen, gegebenenfalls substituiertem Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen Liganden und Neutralliganden, wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{33} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl-, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, mit der Massgabe, dass im Fall der Titanverbindungen der Ligand nicht $=\text{O}$ oder $=\text{N-R}_{33}$ ist.

Sekundäre Amine sind bevorzugt solche der Formel $\text{R}_{34}\text{R}_{35}\text{N-}$, worin R_{34} und R_{35} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, un-

substituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder $(C_1$ - C_6 -alkyl) $_3$ Si; oder zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentan-1,5-diyl bedeuten. Das Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Einige Beispiele sind Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-i-propyl-, Di-n-butyl-, Methyl-ethyl-, Dibenzy-, 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 C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Methyl oder -Si(C_1 - C_4 -Alkyl), besonders -Si(CH $_3$) $_3$ substituiert sein. Überbrückte Cyclopentadienyle sind besonders solche der Formel R_{36} -A- R_{36} , worin R_{36} unsubstituiertes oder mit ein bis fünf C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Methyl, oder -Si(C_1 - C_4 -Alkyl), besonders -Si(CH $_3$) $_3$ substituiertes Cyclopentadienyl darstellt und A für -CH $_2$ -, -CH $_2$ -CH $_2$ -, -Si(CH $_3$) $_2$ -, -Si(CH $_3$) $_2$ -Si(CH $_3$) $_2$ - oder -Si(CH $_3$) $_2$ -O-Si(CH $_3$) $_2$ - steht.

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

Bei den tridentaten monoanionischen Liganden kann es sich zum Beispiel um Hydro(trispyrazol-1-yl)borate oder Alkyl(trispyrazol-1-yl)borate, die unsubstituiert oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sind [siehe Trofimenko, S., Chem. Rev., 93:943-980 (1993)],

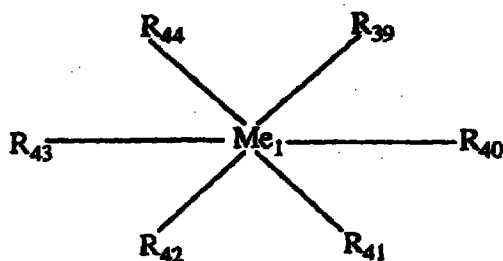
oder um $[C_5(R'_5)Co(R_{37}R_{38}P=O)_3]^\ominus$, worin R' H oder Methyl und R_{37} sowie R_{38} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Phenyl bedeuten [siehe Kläui, W., Angew. Chem. 102:661-670 (1990)], handeln.

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

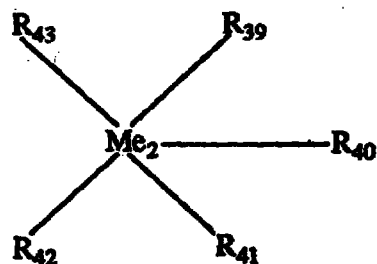
R_{32} und R_{33} enthalten als Alkyl bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8, und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Bevorzugt handelt es sich um verzweigtes Alkyl. Einige Beispiele für R_{32} sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy, n-, i- und t-Butyloxy, Hexafluor-i-propyloxy und Hexa- sowie Perfluorbutyloxy.

Einige Beispiele für substituiertes Phenyl und Benzyl für R_{32} und R_{33} sind p-Methylphenyl oder Benzyl, p-Fluor- oder p-Chlorphenyl oder -benzyl, p-Ethylphenyl oder -benzyl, p-n- oder i-Propylphenyl oder -benzyl, p-i-Butylphenyl oder -benzyl, 3-Methylphenyl oder -benzyl, 3-i-Propylphenyl oder -benzyl, 3,5-Dimethylphenyl oder -benzyl, 3,5-i-Propylphenyl oder -benzyl, 3,5-n- oder -t-Butylphenyl und -benzyl. R_{33} stellt besonders bevorzugt unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl dar.

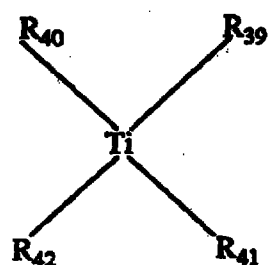
In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Metallverbindungen besonders den Formeln VIII, VIIIa oder VIIIb,



(VIII).



(VIIIa),



(VIIIb),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

einer der Reste R_{39} bis R_{44} einen Rest $-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ der Formel VII bedeutet;

wenigstens einer der Reste R_{39} bis R_{44} F, Cl oder Br darstellt;

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

in Formel VIII zwei oder jeweils zwei und in Formel VIIIa zwei der übrigen Reste von R_{39} bis R_{44} je zusammen $=O$ oder $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{33} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino$, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino$, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl$ oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt, und die übrigen Reste R_{39} bis R_{43} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$ - oder $R_{32}S$ -, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes

C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; oder

in den Formeln VIII, VIIIa und VIIIb die übrigen Reste von R₃₉ bis R₄₄ unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, R₃₂O- oder R₃₂S-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R₃₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

Für die Reste R₂₉ bis R₃₃ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemässen Verfahren Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formeln VIII, VIIIa und VIIIb verwendet, worin

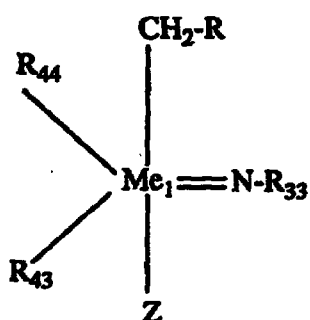
R₃₉ einen Rest der Formel VII -CH₂-Si(R₂₉R₃₀R₃₁)₃,

R₄₀ F, Cl oder Br darstellen; und

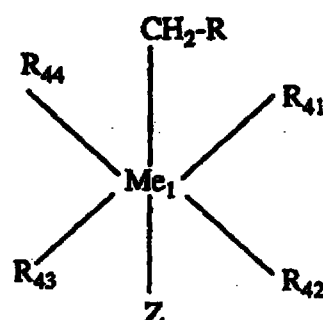
- (a) in Formel VIII R₄₁ und R₄₂ sowie R₄₃ und R₄₄ jeweils zusammen den Rest =N-R₃₃ bedeuten, oder R₄₁ und R₄₂ zusammen den Rest =N-R₃₃ bedeuten, und R₄₃ und R₄₄ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₃₂-O- oder Halogen darstellen, oder
- b) in Formel VIIIa R₄₁ und R₄₂ zusammen den Rest =N-R₃₃ bedeuten, und R₄₃ unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₃₂-O- oder Halogen bedeuten, oder in Formel VIIIa R₄₁, R₄₂ und R₄₃ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₃₂-O- oder Halogen bedeuten, oder
- c) in Formel VIIIb R₄₁ und R₄₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substitu-

iertes Cyclopentadienyl, R_{32} -O- oder Halogen bedeuten, wobei R_{29} bis R_{33} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} und R_{33} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

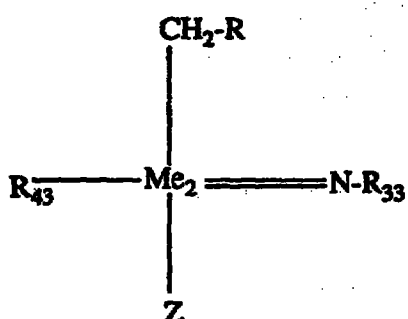
Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Metallverbindungen der Formeln IX, IXa, IXb, IXc oder IXd verwendet,



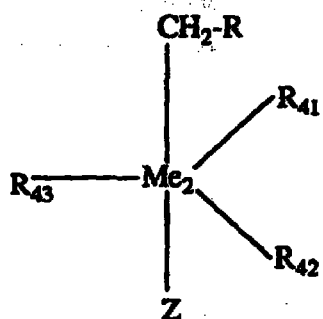
(IX),



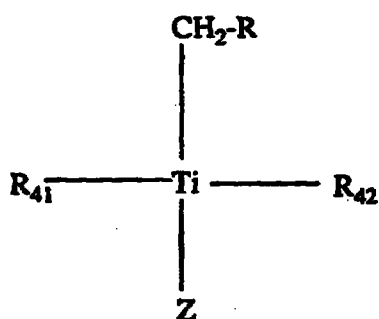
(IXa),



(IXb),



(IXc),



(IXd),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

R -Si(C₁-C₄-Alkyl)₃ darstellt;

- Z** für Cl oder Br steht;
- R₃₃** Phenyl oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,
- (a) **R₄₃** und **R₄₄** in Formel IX zusammen die Gruppe =NR₃₃ oder einzeln unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen;
- (b) **R₄₁**, **R₄₂** und **R₄₃** und **R₄₄** in Formel IXa unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten;
- (c) **R₄₃** in Formel IXb F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt;
- (d) **R₄₁**, **R₄₂** und **R₄₃** in Formel IXc unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und
- (e) **R₄₁** und **R₄₂** in Formel IXd unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen.

Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpropyloxy und Nonafluorpropyloxy. Bei dem Phenyloxyrest handelt es sich besonders um in den 2,6-Stellungen mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyloxy, zum Beispiel 2,6-Dimethylphenyloxy. Beispiele für substituierte Cyclopentadienylreste sind Mono- bis Pentamethylcyclopentadienyl und Trimethylsilylcyclopentadienyl. **R₃₃** stellt bevorzugt Phenyl oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl dar, besonders Phenyl, 3,5-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,5-Diethyl- und 2,6-Diethylphenyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen im erfindungsgemässen Verfahren sind solche der Formeln X, Xa, Xb, Xc und Xd



worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

X_a für F oder Cl steht;

R_{33} Phenyl oder mit 1 oder 2 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeutet;

R_{32} verzweigtes gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit Fluor substituiertes C_3 - oder C_4 -Alkyl oder Phenyloxy oder mit 1 bis 3 Methyl- oder Ethylgruppen substituiertes Phenyloxy darstellt;

R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{32}O$ - bedeuten; und

R_{41} unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder $R_{32}O$ - darstellt.

Einige Beispiele für Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl und Me bedeutet Nb(V) oder Ta(V)]:



$\text{Me}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$, $\text{Cp}_2\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 $\text{Me}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 $\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Dimethyl-C}_6\text{H}_3\text{O})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)((\text{CF}_3)_2\text{CHO})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $(=\text{N}-2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)\text{CpMe}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CpMe}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $(=\text{N}-3,5\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)\text{Me}[2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3\text{O}][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Br}]$, $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$, $\text{Cp}_2\text{Me}(\text{Methyl})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{Cp}_2\text{Me}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$, $[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 $\text{Me}(2,6\text{-Dimethylphenyloxy})(\text{CH}_3\text{O})_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)[\text{OCH}(\text{CH}_3)](\text{CF}_3\text{O})_2\text{Cl}]$, $\text{W}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 $(2,6\text{-Diisopropylphenyloxy})_2\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$, $\text{Cp}_2\text{Me}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{CpMe}[\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$, $\text{Mo}_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 $\text{Mo}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{W}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$, $\text{Mo}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$,
 $\text{Mo}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von gegebenenfalls entsprechend substituierten Metallhalogeniden mittels Grignardreaktionen herstellbar [Schrock, R.R., Muzdzek, 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 Metallkatalysatoren richtet, zum Beispiel, dass protisch polare Lösungsmittel nicht verwendet werden, wenn Substitutionsreaktionen wie der Austausch von Halogen durch Alkoxy zu erwarten sind. Ferner ist zu berücksichtigen, dass C=O-Gruppen enthaltende Lösungsmittel mit den Metallkatalysatoren reagieren können.

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 Reaktionsausführung 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 photochemischen Polymerisation als gebrauchsfertige Formulierung gelagert werden, was für die grosstechnische Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens von Vorteil ist. Die Lagerung erfolgt wegen der hohen Photosensitivität besonders im UV-Licht zweckmässig unter Lichtausschluss.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend (a) ein cyclisches Olefin oder mindestens zwei verschiedene cyclische Olefine

und (b) eine katalytisch wirksame Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind.

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 erfindungsgemässe Zusammensetzung kann Formulierungshilfsstoffe enthalten. Bekannte Hilfsstoffe sind Antistatika, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, viskositäts erhöhende 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 Beispiele sind Glas und Quarz in Form von Pulvern, Kugeln und Fasern, Metall- und Halbmetalloxide, Carbonate wie $MgCO_3$, $CaCO_3$, Dolomit, Metallsulfate wie Gips und Schwerspat, natürliche und synthetische Silikate wie Talk, Zeolithe, Wollastonit, Feldspate, Tonerden wie Chinaclay, Gesteinsmehle, Whisker, Carbonfasern, Kunststofffasern oder -pulver und Russ. Viskositäts erhöhende 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 viskositäts erhöhende Mittel

sind Polybutadien, Polyisopren oder Polychlorbutadien, sowie Copolymere von Butadien, Isopren und Chloropren mit Olefinen. Die viskositätserhöhenden Mittel können in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 30, und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% enthalten sein bezogen auf die Zusammensetzung. Bei der Verwendung von Füllstoffen ist es zweckmässig, die optische Transparenz für die Polymerisation zu erhalten oder die Polymerisation in dünnen Schichten durchzuführen.

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

Geeignete Bestrahlungszeiten sind von einer Minute bis zu 8 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis zu 4 Stunden. Die Reihenfolge der Zugabe von Monomeren und Katalysator ist unkritisch. Das Monomer kann sowohl vorgelegt als auch nach Einbringen des Katalysators zugegeben werden. Ebenso kann der Katalysator vorbestrahlt und anschließend das Monomer zugegeben werden. Ferner kann auch die Katalysator und Monomer enthaltende Lösung bestrahlt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bevorzugt bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung dient der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die verwendeten Katalysatoren initiieren nur in Ausnahmefällen für sich eine thermische Polymerisation. Bei den zur Reaktionsbeschleunigung gewählten Temperaturen findet daher überwiegend eine Photopolymerisation statt. Es ist aber zu erwähnen, dass die Katalysatoren durch ausreichende Bestrahlung in thermoaktive Katalysatoren umgewandelt werden können.

Insbesondere wird das erfindungsgemässe Verfahren bei Temperaturen von -20°C bis +110°C durchgeführt.

Ein ganz besonderer und überraschender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens be-

steht darin, dass die verwendeten Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän- und Wolframverbindungen nach der Bestrahlung als thermische Katalysatoren wirken. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Polymerisation nach einer kurzen Bestrahlungszeit durch Wärmezufuhr fortzusetzen und zu beenden, was in verschiedenen Bereichen der Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen wirtschaftliche und technische Vorteile bietet. Insbesondere ist das kombinierte Verfahren günstig für die Herstellung von Thermoplasten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur photokatalytisch induzierten und nachfolgenden thermischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) zunächst die Cycloolefine in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, bestrahlt; oder eine katalytische Menge einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)- oder Tantal(V)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel bestrahlt und dann mit mindestens einem Cycloolefin vermischt; und
- b) dann die Polymerisation durch Erhitzen und ohne Bestrahlung beendet.

Für die Verfahrensstufe a) gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Die Bestrahlungsdauer hängt im wesentlichen von der gewünschten Reaktionsführung ab. Eine kurzzeitige Bestrahlung wird zum Beispiel dann gewählt, wenn man die Polymerisation nur durch Bestrahlung initiieren und durch Erhitzen beenden will. Kurzzeitig kann eine Bestrahlungszeit bis zu 60 Sekunden, bevorzugt 5 bis 60 Sekunden und besonders bevorzugt 10 bis 40 Sekunden bedeuten. Eine längere Bestrahlungszeit wird zum Beispiel dann gewählt, wenn man die Polymerisation überwiegend unter Bestrahlung durchführen und die endgültige Polymerisation nur durch Nachtempern beenden will.

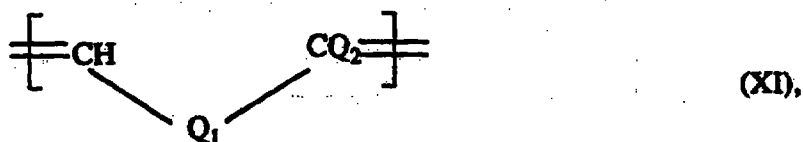
Erhitzen in der Verfahrensstufe b) kann eine Reaktionstemperatur von 50 bis 200 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C und besonders bevorzugt 70 bis 120 °C bedeuten.

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.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thermischen Katalysatoren für die ringöffnende Metathesepolymerisation von cyclischen Olefinen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine thermostabile Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, in Substanz oder in einem Lösungsmittel bestrahlt.

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.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können strahlungsgehärtete Oligomere und Polymere mit gleichen oder verschiedenen Struktureinheiten der Formel XI,



worin Q_1 und Q_2 die unter der Formel I angegebenen Bedeutungen haben, hergestellt werden. Für diese Polymeren gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Es kann sich um Homopolymere oder Copolymere mit statistischer Verteilung der Struktureinheiten, Pfropfpolymere oder um Blockpolymere handeln. Sie können ein mittleres Molekulargewicht ($\overline{\text{Mw}}$) von z. B. 500 bis zu 2 Millionen Dalton, vorzugsweise 1000 bis 1 Million Dalton (bestimmt nach GPC durch Vergleich mit engverteilten Polystyrolstandards) aufweisen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können thermoplastisch verformbare Werkstoffe zur Herstellung von Formkörpern aller Art, Beschichtungen und Reliefabbildungen hergestellt werden.

Je nach verwendetem Monomer können die erfindungsgemäss hergestellten Polymere sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Einige zeichnen sich durch sehr hohe Sauerstoff-

permeabilität, tiefe Dielektrizitätskonstanten, gute Wärmestabilität und geringe Wasserabsorption aus. Andere haben hervorragende optische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Transparenz und niedrige Brechungsindices. Ferner ist insbesondere der geringe Schrumpf hervorzuheben. Daher können sie in sehr unterschiedlichen technischen Gebieten Verwendung finden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zeichnen sich als Schichten auf den Oberflächen von Trägermaterialien durch eine hohe Haftfestigkeit aus. Ferner zeichnen sich die beschichteten Materialien durch eine sehr hohe Oberflächenglätte und -glanz aus. Unter den guten mechanischen Eigenschaften ist insbesondere der geringe Schrumpf und die hohe Schlagzähigkeit hervorzuheben, aber auch die thermische Beständigkeit. Ferner ist die leichte Entformbarkeit 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 photohärtbare Zusammensetzungen für den Modellbau oder als Klebstoffe zum Verkleben von Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien (zum Beispiel Teflon, Polyethylen und Polypropylen), sowie als photopolymerisierbare Zusammensetzung in der Stereolithographie. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Lacken durch Photopolymerisation verwendet werden, wobei einerseits klare (transparente) und sogar pigmentierte Zusammensetzungen verwendet werden können. Es können sowohl Weiss- als auch Buntpigmente verwendet werden. Ferner ist die Herstellung von Formkörpern nach thermoplastischen Formgebungsverfahren für Gebrauchsgegenstände aller Art zu erwähnen.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren oder photo- und thermohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich besonders zur Herstellung von Schutzschichten und Reliefabbildungen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Variante des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von beschichteten Materialien oder Reliefabbildungen auf 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 bestrahlt, oder die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt und anschließend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Substraten modifiziert oder geschützt werden, oder es können zum Beispiel gedruckte

Schaltungen, Druckplatten oder Druckwalzen hergestellt werden. Bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch als Lötstopplacke eingesetzt werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die Herstellung von Siebdruckmasken, die Verwendung als strahlungshärtbare Druckfarben für den Offset-, Sieb- und Flexodruck.

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 durch Bestrahlung (gegebenenfalls unter einer Photomaske) und anschließendem Entwickeln mit einem Lösungsmittel. 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, 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 thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, 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 Photo-metathese-Polymerisation Cycloolefine verwendet, die zusätzlich eine bis drei und bevor-

zugt eine weitere Doppelbindung enthalten und die im Rahmen der Erfindung polycyclische kondensierte Ringsysteme darstellen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

A) Herstellung von Katalysatoren

Beispiel A1: Herstellung von $[(H_3C)_2CHO]_2TiCl[CH_2Si(CH_3)_3]$.

Die Herstellung erfolgt in situ durch die Umsetzung äquimolarer Mengen $Cl_2Ti[OCO(CH_3)_2]_2$ und $LiCH_2Si(CH_3)_3$ in Diethylether.

Beispiel A2: Herstellung von $Ta[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_4$.

Die Titelverbindung wird nach der Vorschrift Moorehouse und Wilkinson [Moorehouse, S., Wilkinson, G., J. Chem. Soc.; Dalton Trans., 2187-2190 (1974)] hergestellt.

Beispiel A3: Herstellung von $W(=N-C_6H_5)[OC(CH_3)_3]_2[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$.

2,0 g (3,0 mmol) $[(C_2H_5)_4N][W(=N-C_6H_5)(OC(CH_3)_3)Cl_3]$ in 50 ml Methylenchlorid werden auf $-78^\circ C$ gekühlt und dann wird eine Lösung von 0,36 g (1,5 mmol) $Zn[CH_2Si(CH_3)_3]_2$ und 0,21 g (1,5 mmol) $ZnCl_2$ über einen Zeitraum von 2 Stunden zuge-
tropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Hexan extrahiert (2 x 50 ml) und durch Kühlen der eingeeengten Hexanlösung auf $-30^\circ C$ das Produkt auskristallisiert. Man erhält 1,01 g (62%) der Titelverbindung.

B) Herstellung von Polymeren

Beispiel 1 bis 3: Polymerisation von Norbornen.

In einem Schlenkgefäß wird der Katalysator in 5 ml Toluol vorgelegt. Dann wird Norbornen in Toluol zugegeben und das Gefäß verschlossen. Die Mischung wird unter Rühren bestrahlt. Nach etwa 15 Sekunden wird ein Viskositätsanstieg beobachtet. Nach 5 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe eines Tropfens Benzaldehyd abgebrochen und das Reaktionsgemisch in 100 ml Ethanol gegossen. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Das Polymer kann durch Gelpermeationschromatographie [GPC; Lösungsmittel Tetrahydrofuran, die Zahlen- (M_n) und Gewichtsmittelwerte (M_w) des Molekulargewichts werden relativ zu Polystyrol-Eichstandards bestimmt] und ^1H -NMR (Bruker 300 MHz; Lösungsmittel $CDCl_3$)

charakterisiert werden.

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

Als Katalysatoren werden eingesetzt:



Als Monomer wird Verbindung (1) eingesetzt.

Als Belichtungsquelle wird verwendet:

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

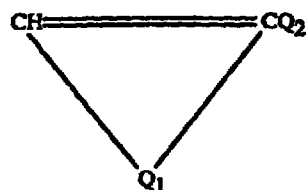
Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1:

<u>Beispiel</u>	<u>Norbornen</u>	<u>Katalysator</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>M_n</u>	<u>M_w/M_n</u>
1	500 mg	10 mg A	28%	15 k	1,5
2	500 mg	10 mg B	78%	32 k	1,6
3	500 mg	10 mg C	90%	60 k	2

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur photokatalytischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man eine photochemische Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung durchführt, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind.
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

- Q₁** ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CO₂-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;
- 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;



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 Ringsystem 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)_n-, -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-,



$-C(O)-NR_5-$, $-NR_{10}-C(O)-$, $-SO_2-O-$ 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_6 -Cycloalkyl, C_6-C_{12} -Aryl, C_7-C_{12} -Aralkyl bedeuten;

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

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

u für 0 oder 1 steht;

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

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

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

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

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

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

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

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

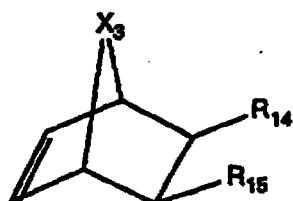
Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si-$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Hydroxyalkyl, C_1-C_4 -Cyanoalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_4-X substituiert ist; oder bei dem an



benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -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;

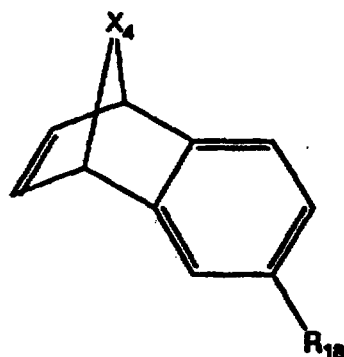
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; und

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

oder

um solche der Formel III





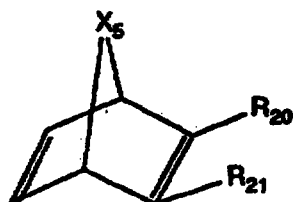
(III),

worin

 X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel; R_{19} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und R_{18} Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten;

oder

um solche der Formel IV



(IV),

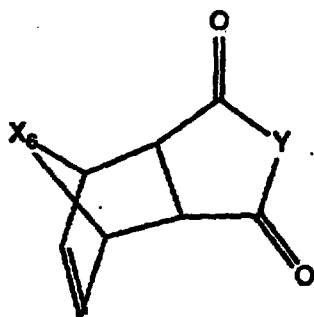
worin

 X_5 -CHR₂₂-, Sauerstoff oder Schwefel; R_{22} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₂₃; und R_{23} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder

um solche der Formel V handelt,





(V),

worin

 X_6 $-\text{CHR}_{24}-$, Sauerstoff oder Schwefel; R_{24} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl;Y Sauerstoff oder $\text{N}-\text{R}_{25}$; und R_{25} Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem an die Metallatome gebundenen Halogen um F, Cl, Br oder I handelt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylmethylgruppe der Formel VII entspricht,



(VII),

worin

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

15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gruppe der Formel VII R_{29} bis R_{31} C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten.

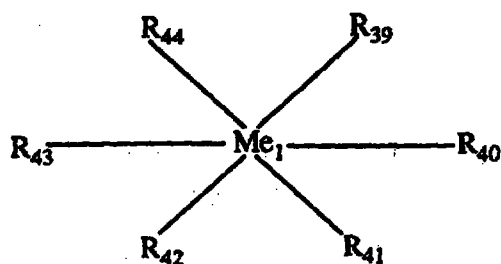
16. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel VII aus $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})$ und $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ besteht.



17. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel VII $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ darstellt.

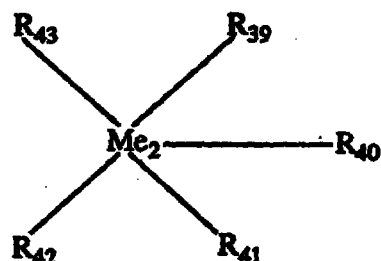
18. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die übrigen Valenzen der Ti(IV), Nb(V)-, Ta(V)-, Mo(VI)- und W(VI)-Atome mit gleichen oder verschiedenen neutralen Liganden aus der Gruppe bestehend aus $=\text{O}$, $=\text{N}-\text{R}_{33}$, sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $\text{R}_{32}\text{O}-$, $\text{R}_{32}\text{S}-$, Halogen, gegebenenfalls substituiertem Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen 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 oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkoxymethyl, C_1-C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{33} unsubstituiertes oder mit C_1-C_6 -Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1-C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkoxymethyl, C_1-C_6 -Alkoxyethyl, $\text{Di}(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl})\text{amino}-\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkyl}$, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkoxymethyl-, C_1-C_6 -Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, mit der Massgabe, dass im Fall der Titanverbindungen der Ligand nicht $=\text{O}$ oder $=\text{N}-\text{R}_{33}$ ist.

19. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindungen den Formeln VIII, VIIla und VIIlb entsprechen

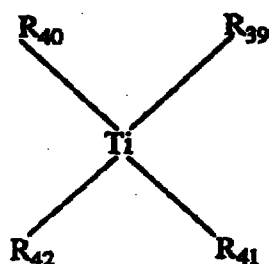


(VIII),





(VIIIa).



(VIIIb).

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

einer der Reste R_{39} bis R_{44} einen Rest $-CH_2-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ der Formel VII bedeutet;

wenigstens einer der Reste R_{39} bis R_{44} F, Cl oder Br darstellt;

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

in Formel VIII zwei oder jeweils zwei und in Formel VIIIa zwei der übrigen Reste von R_{39} bis R_{44} je zusammen $=O$ oder $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{33} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -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 C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt, und die übrigen Reste R_{39} bis R_{44} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$ - oder $R_{32}S$ -, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes



C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; oder

in den Formeln VIII, VIIIA und VIIIB die übrigen Reste von R_{39} bis R_{44} unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{32}O$ - oder $R_{32}S$ -, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{32} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino, $Di(C_1-C_6\text{-alkyl})$ amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

20. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formeln VIII, VIIIA und VIIIB verwendet, worin

R_{39} einen Rest der Formel VII $-CH_2-Si(R_{29}R_{30}R_{31})_3$ und R_{40} F, Cl oder Br darstellen; und (a) in Formel VIII R_{41} und R_{42} sowie R_{43} und R_{44} jeweils zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, oder R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{43} und R_{44} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{32}O$ - oder Halogen darstellen, oder

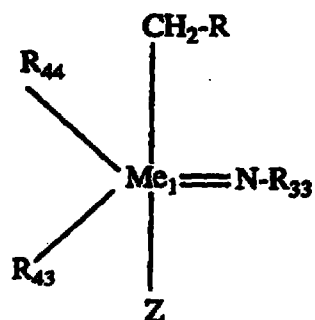
b) in Formel VIIIA R_{41} und R_{42} zusammen den Rest $=N-R_{33}$ bedeuten, und R_{43} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{32}O$ - oder Halogen bedeuten, oder in Formel VIIIA R_{41} , R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{32}O$ - oder Halogen bedeuten, oder

c) in Formel VIIIB R_{41} und R_{42} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{32}O$ - oder Halogen bedeuten,

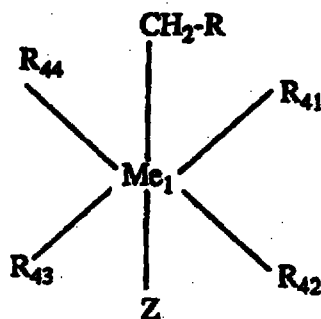
wobei R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} und R_{33} die in Anspruch 19 angegebenen Bedeutungen haben.



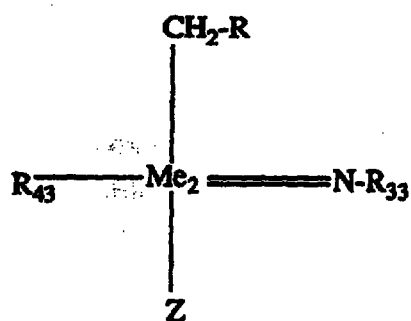
21. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Metallverbindungen der Formeln IX, IXa, IXb, IXc oder IXd verwendet,



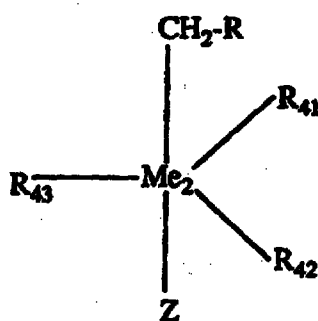
(IX),



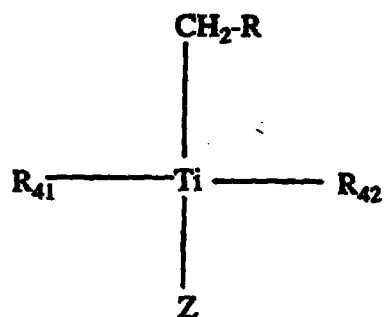
(IXa),



(IXb),



(IXc),



(IXd),

worin

Me₁ für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me₂ für Nb(V) oder Ta(V) steht;

R -Si(C₁-C₄-Alkyl)₃ darstellt;

Z für Cl oder Br steht;

R₃₃ Phenyl oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

(a) R₄₃ und R₄₄ in Formel IX zusammen die Gruppe =NR₃₃ oder einzeln unabhängig



voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen;

- (b) R₄₁, R₄₂ und R₄₃ und R₄₄ in Formel IXa unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten;
- (c) R₄₃ in Formel IXb F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt;
- (d) R₄₁, R₄₂ und R₄₃ in Formel IXc unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und
- (e) R₄₁ und R₄₂ in Formel IXd unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen.

22. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formeln X, Xa, Xb, Xc und Xd verwendet,



worin

Me₁ für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me₂ für Nb(V) oder Ta(V) steht;

X_a für F oder Cl steht;

R₃₃ Phenyl oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeutet;

R₃₂ verzweigtes gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit Fluor substituiertes C₃- oder C₄-Alkyl oder Phenyloxy oder mit 1 bis 3 Methyl- oder Ethylgruppen substituiertes Phenyloxy darstellt;

R₄₂ und R₄₃ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder R₃₂O- bedeuten; und

R₄₁ unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder R₃₂O- darstellt.

23. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Titan(IV)-,

Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI-) oder Wolfram(VI)verbindungen der Formeln

Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Cl₃, Me(=N-2,6-dimethylC₆H₃)(2,6-Dimethyl-C₆H₃O)[CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Br₃, Mo(=N-2,6-diisopropylC₆H₃)[(OCH₂C(CH₃)₃)₂CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

Cp₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, Me(=N-2,6-diisopropylC₆H₃)[(CH₃)₂CHO][CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

(CH₃)₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, Cp₂Me[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl₂,

Cp₂Me[OC(CH₃)₃][CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

Cp₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Br, Cp₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]I, Mo(=N-C₆H₃)₂[CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

CpTi[CH₂Si(CH₃)₃][CH₃]Cl, Me(=N-2,6-diisopropylC₆H₃)[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl₂,

CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Br₂, CpMe[OCH(CH₃)₂]₂[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl,

(C₆H₅O)CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

[(CH₃)₂CHO]₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, Mo(=N-2,6-diisopropylC₆H₃)₂[CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

[(CF₃)₂CHO]₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, (2,6-Dimethyl-C₆H₃O)₂Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

[(CF₃)₂CHO]CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, (2,6-Dimethyl-C₆H₃O)Ti[CH₂Si(CH₃)₃]Br,

[(CH₃)₂CHO]CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, Me(=N-C₆H₃)[OCH(CH₃)₂]₂[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl,

(2,6-Dimethyl-C₆H₃O)CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, CpMe[OC(CH₃)(CF₃)₂]₂[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl,

[(CH₃)₃CO]CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, W(=N-C₆H₃)[OC(CH₃)₃][CH₂Si(CH₃)₃]Cl₂,

[(CF₃)₂(CH₃)CO]CpTi[CH₂Si(CH₃)₃]Cl, (=N-2,6-dimethylC₆H₃)CpMe[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl,

Me(=N-C₆H₃)[OCH(CF₃)₂]₂[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl, CpMe[OCH(CH₃)₂]₂[(CH₂Si(CH₃)₃)Br,

Me(=N-2,6-dimethylC₆H₃)(CF₃)₂CHO][CH₂Si(CH₃)₃]Cl,

[OCH(CH₃)₂]₂Me[CH₂Si(CH₃)₃]Cl₂,

(C₆H₅O)₂CpMe[(CH₂Si(CH₃)₃)Cl,



* C L M S *

$\text{Me}(2,6\text{-Dimethylphenyloxy})(\text{CH}_3\text{O})_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$,
 $\text{Cp}_2\text{Me}(\text{Methyl})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{Me}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)](\text{CF}_3\text{O})_2\text{Cl}$,
 $(2,6\text{-Diisopropylphenyloxy})_2\text{Me}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}_2$,
 $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{Cp}_2\text{Me}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$,
 $\text{W}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2][\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{Mo}_2[(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 oder $(=\text{N}-3,5\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)\text{Me}[2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3\text{O}][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]\text{Cl}$ verwendet,
 wobei Cp Cyclopentadienyl und Me Nb(V) oder Ta(V) bedeutet.

24. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-verbindungen in einer Menge von 0,001 bis 20 Mol-% eingesetzt werden, bezogen auf die Menge des Cycloolefins.

25. Verfahren zur photokatalytisch induzierten und nachfolgenden thermischen Polymerisation eines cyclischen Olefins oder mindestens zwei verschiedener cyclischer Olefine in Gegenwart einer Metallverbindung als Katalysator gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) zunächst die Cycloolefine in Gegenwart einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, bestrahlt; oder eine katalytische Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel bestrahlt und dann mit mindestens einem Cycloolefin vermischt; und

b) dann die Polymerisation durch Erhitzen und ohne Bestrahlung beendet.

26. Zusammensetzung, enthaltend (a) ein cyclisches Olefin oder mindestens zwei verschiedene cyclische Olefine und (b) eine katalytisch wirksame Menge mindestens einer thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind.

27. 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 thermostabilen Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, in der



eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden ist, aufgebracht ist.

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

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

30. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Materialien oder Reliefabbildungen auf Trägern, bei dem man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 26 aufbringt, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation bestrahlt und gegebenenfalls thermisch nachhärtet, oder die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt, gegebenenfalls thermisch nachhärtet, und anschließend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt.

