

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091281** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.09.17

(51) Int. Cl. *C08G 61/08* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.12.20

(54) **СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТАТЕЗИСА С РАСКРЫТИЕМ КОЛЬЦА**

(31) 1763135

(72) Изобретатель:

(32) 2017.12.22

**Руан Матье, Кежо Фредерик, Кеваль
Пьер, Трипото Фабьен (FR)**

(33) FR

(86) PCT/FR2018/053452

(74) Представитель:

(87) WO 2019/122746 2019.06.27

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

ДЕМЕТА (FR)

(57) Настоящее изобретение относится к способу полимеризации циклоолефинов путем метатезиса с раскрытием кольца. Реакцию проводят в присутствии по меньшей мере одного конкретного катализатора, выбранного из алкилиденных комплексов рутения, содержащих по меньшей мере один 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденовый лиганд и их смеси. Изобретение также относится к набору для реализации этого способа.

202091281

A1

A1

202091281

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-562737ЕА/019

СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТАТЕЗИСА С РАСКРЫТИЕМ КОЛЬЦА

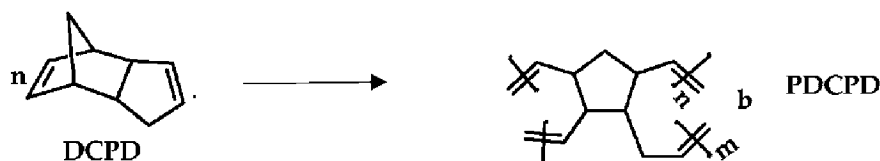
ПРЕДМЕТ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу полимеризации циклоолефинов путем метатезиса с раскрытием кольца. Реакцию проводят в присутствии по меньшей мере одного конкретного катализатора, выбранного из алкилиденовых комплексов рутения, содержащих по меньшей мере один 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденовый лиганд и их смеси. Изобретение также относится к набору для реализации этого способа.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Полидициклопентадиен или p-DCPD - это полиолефин, который ценится за его легкий вес, жесткость и прочность при ударной нагрузке, коррозионную стойкость и устойчивость к деформации при высокой температуре. Он главным образом используется при изготовлении деталей с большими размерами, таких как элементы корпуса тракторов, автобусов или тележек.

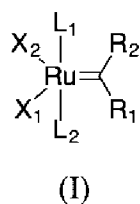
p-DCPD обычно получают путем метатезиса с раскрытием кольца DCPD (или ROMP как сокращение для термина «полимеризация метатезиса с раскрытием кольца») с последующим сшиванием, приводящим к следующему продукту:



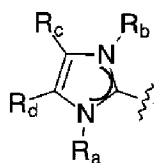
Это преобразование обычно осуществляется в пресс-форме с помощью так называемой технологии реакционного инъекционного формования (RIM).

Реакция метатезиса обычно проводится в присутствии катализаторов на основе вольфрама, молибдена или рутения. Однако, поскольку катализаторы на основе вольфрама и молибдена очень чувствительны к влаге, предпочтительны катализаторы на основе рутения.

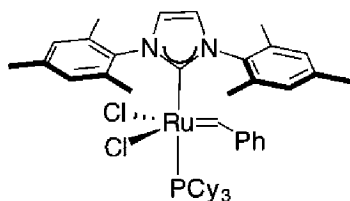
Среди катализаторов на основе рутения, используемых для полимеризации циклоолефинов, можно особо отметить катализаторы формулы (I):



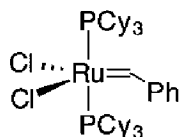
где, например: $X_1=X_2=Cl$; $R_1=$ фенил; $R_2=H$; L_1 и L_2 обозначают лиганд ненасыщенного азотсодержащего гетероциклического карбенового типа, или NHC (сокращение для "N-гетероциклического карбена") формулы (II):



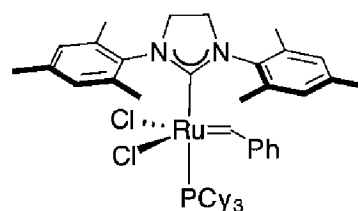
где R_a=R_b=изопропил или циклогексил и R_c=R_d=H, как описано в патенте США 7652145. Другие катализаторы формулы (I), но содержащие фосфины, или фосфин и насыщенный NHC, в качестве лигандов L1 и L2, в частности, содержат катализатор Nolan II формулы:



а также катализаторы, описанные в документе WO 00/46255. Катализаторы Grubbs первого и второго поколения, формулы:

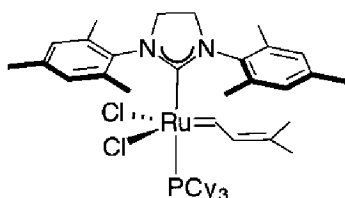


Grubbs I



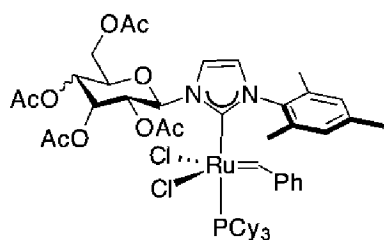
Grubbs II

и катализатор C827, формулы:



подпадают под это определение. Их использование в метатезисе с раскрытием кольца циклоолефинов также описано в документах US 5342909 и US 6476167 (Grubbs I), а также в US 7329758 (Grubbs II и C827).

Кроме того, имеется отчет (F. B. Hamad et al., Olefin Metathesis Ruthenium Catalysts Bearing Unsymmetrical Heterocyclic Carbenes, Coordination Chemistry Reviews (2013), {Олефиновые метатезисные рутениевые катализаторы с несимметричными гетероциклическими карбенами, обзоры координационной химии (2013)}, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.04.015>) об использовании нескольких катализаторов, содержащих лиганд асимметричного типа NHC, в реакциях метатезиса с раскрытием кольца, в частности комплексов формулы:



которые считаются более эффективными, чем катализатор Grubbs I (но менее эффективными, чем катализатор Grubbs II) в полимеризации циклооктадиена и обладают активностью, аналогичной комплексу, содержащему симметричный лиганд NHC, проиллюстрированный выше.

В качестве катализаторов метатезиса были предложены другие катализаторы, содержащие асимметричный лиганд NHC (WO 2014/091157). Однако до сих пор не было предложено использовать их в процессе полимеризации циклоолефинов путем осуществления метатезиса с раскрытием кольца.

Заявитель установил, что катализатор Grubbs II привел к получению материала с высокой прочностью на сжатие, что важно для очень многих применений, но что это не позволяло осуществлять контролируемую полимеризацию циклоолефинов и поэтому приводило к образованию неоднородного полимерного материала с пузырьками. Другие комплексы, известные на сегодняшний день как катализаторы метатезиса с раскрытием кольца, не имеют таких недостатков, но прочность на сжатие полученных материалов недостаточна. Кроме того, для некоторых из этих комплексов в реакционную смесь должен быть добавлен органический растворитель, воздействие которого на окружающую среду мы стремимся уменьшить. Кроме того, неполное растворение катализатора в реакционной смеси также приводит к образованию неоднородного материала, имеющего зерна, которые являются потенциальными слабыми местами для образующегося материала.

Поэтому все еще существует необходимость в способе метатезиса циклоолефинов, который приводит к получению материала, обладающего лучшим компромиссом свойств (внешний вид поверхности и прочность на сжатие), чем известные для этой цели комплексы рутения.

Было бы также полезно иметь каталитическую систему, позволяющую лучше контролировать полимеризацию, чем некоторые катализаторы известного уровня техники, которые приводят к чрезмерно быстрой полимеризации, приводящей к большому увеличению вязкости реакционной смеси еще до ее введения в пресс-форму, или до заполнения пресс-формы, или еще до того, как катализатор должным образом диспергируется в смоле. Этот контроль особенно важен при изготовлении крупногабаритных молдингов.

Кроме того, было бы полезно иметь метод метатезирования циклоолефинов, который был бы более экологичным в том смысле, что он не требует или требует меньше органического растворителя в реакционной смеси.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявитель продемонстрировал, что алкилиденные комплексы рутения, содержащие по меньшей мере один 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденный лиганд, приводят путем метатезиса с раскрытием кольца циклоолефинов к материалу, обладающему высокой прочностью на сжатие, аналогичной прочности материалов, полученных в тех же условиях с использованием катализатора Grubbs II, т. е. изменяющейся менее чем на 5% от значения, измеренного для этих материалов, причем измерение проводится в соответствии со стандартом D695-15.

Кроме того, эти катализаторы достаточно растворимы в циклоолефинах, так что не обязательно полезно добавлять органический растворитель в реакционную смесь, чтобы предотвратить образование зерен или пузырьков в материале. Отсутствие органического растворителя или его использование в меньшем количестве снижает не только экологическое воздействие технологического процесса, но и его стоимость, которая, кроме того, снижается за счет использования катализаторов, которые стоят меньше, чем некоторые другие комплексы рутения.

Наконец, эти катализаторы позволяют контролировать реакцию метатезиса и таким образом получать материал с однородным внешним видом.

Изобретение, таким образом, относится к способу полимеризации циклоолефинов методом метатезиса с раскрытием кольца, включающему контакт по меньшей мере одного циклоолефина, опционально функционализированного, по меньшей мере с одним катализатором метатезиса, выбранным из алкилиденных комплексов рутения, содержащих по меньшей мере один 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденный лиганд, в эффективных условиях полимеризации указанного по меньшей мере одного циклоолефина.

Оно также относится к набору для осуществления вышеуказанного способа, отличающегося тем, что оно содержит композицию, содержащую указанный по меньшей мере один катализатор в инкапсулированной форме, диспергированный в указанном по меньшей мере одном циклоолефине, или две отдельные композиции, одна из которых содержит указанный по меньшей мере один катализатор, а другая содержит указанный по меньшей мере один циклоолефин.

Изобретение также относится к применению катализатора, как определено выше, для полимеризации по меньшей мере одного циклоолефина, необязательно функционализированного, путем метатезиса с раскрытием кольца.

Помимо вышеуказанных преимуществ, катализаторы, используемые в способе по настоящему изобретению, позволяют адекватно контролировать реакцию полимеризации. Кроме того, они не чувствительны к влаге и не подвержены отравлению примесями, присутствующими в коммерческих циклоолефинах, поэтому можно использовать менее чистые сорта последних.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Определения

«Галоген» означает фтор, хлор, бром или йод.

«Циклоалкил» означает циклическую алифатическую углеводородную группу, которая может быть моноциклической или полициклической. Когда группа является полициклической, т. е. когда она содержит более одного кольца, кольца могут преимущественно конденсироваться попарно или соединяться попарно связями. Циклоалкильная группа представляет собой, например, моноциклическую углеводородную группу, имеющую число атомов углерода больше 2, предпочтительно от 3 до 24, более предпочтительно от 4 до 12, предпочтительно циклопентильную, циклогексильную, циклогептильную, циклооктильную или циклододецильную группу, или полициклическую (би- или трициклическую) группу, имеющую число атомов углерода больше 3, предпочтительно от 6 до 18, такую как, например, адамантильные, норборнильные или изопинокамфильные группы.

«Алкил» означает линейную или разветвленную насыщенную алициклическую углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, в частности метильную, этильную, изобутильную, октильную или додецильную группу. Алкильная группа предпочтительно имеет от 1 до 10 атомов углерода и еще более предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода. Примерами предпочтительных алкильных групп являются, в частности, метильные, этильные, пропильные, изопропильные, бутильные, изобутильные и трет-бутильные группы.

«Гетероалкильная» группа означает линейную или разветвленную углеводородсодержащую цепь, имеющую от 2 до 15 атомов углерода, прерываемую одним или несколькими гетероатомами, такими как N, S или O. Гетероалкильная группа может быть, в частности, выбрана из полиалкиленоксигрупп, алкоксигрупп и алкиламиногрупп.

«Алкенил» означает линейную или разветвленную ненасыщенную алициклическую углеводородную группу, содержащую от 2 до 14 атомов углерода, в частности этенильную, винильную, изопропенильную или бутенильную группу.

«Арил» означает карбоциклическую группу с 6-20 кольцевыми элементами, моно или полициклическими, содержащими сопряженные двойные связи. Примерами арильных групп являются фенил и нафтил.

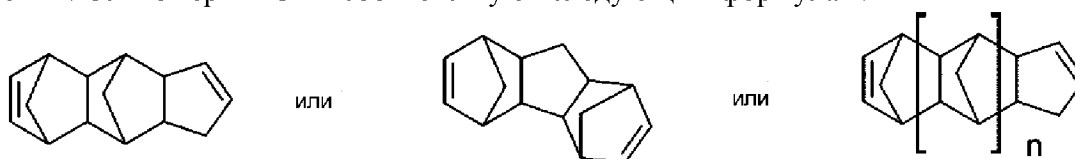
«Гетероарил» означает моно или полициклическую ароматическую группу, каждое кольцо которой содержит от 3 до 6 кольцевых элементов и из которых по меньшей мере один кольцевой элемент содержит гетероатом, в частности тиофенильную, пиридинильную, пирролильную, фуранильную, индолильную, тиофенильную, бензофуранильную, бензотиофенильную, имидазолильную, оксазолильную, тиазолильную, пиразолильную, изоксазолильную, изотиазолильную, хинолинильную, изохинолинильную группу.

«Карбоцикл» означает моно или полициклическую углеводородную группу, необязательно ненасыщенную, алифатическую или ароматическую, содержащую от 5 до 20 атомов углерода, в частности инденильную группу.

Способ согласно изобретению представляет собой способ, называемый полимеризацией метатезиса с раскрытием кольца (ROMP), который заключается в контакте по меньшей мере одного циклоолефина, необязательно функционализированного, с по меньшей мере одним конкретным катализатором метатезиса, в эффективных условиях для полимеризации указанного по меньшей мере одного циклоолефина.

«Циклоолефины» означают моноциклические или полициклические соединения, необязательно мостиковые, имеющие по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод. Циклоолефин предпочтительно выбирают из мостиковых циклоалкенов, несвязанных циклоалкенов, их олигомеров и смесей. Мостиковые циклоалкены обычно являются продуктами реакции циклопентадиена с диенофилом, таким как дициклопентадиен, норборнен, норборнадиен и дикарбоновый норборненовый ангидрид. Несвязанные циклоалкены могут быть, в частности, выбраны из циклогексена, циклогептена, циклооктена, циклододецена и циклооктадиена. Предпочтительно использовать дициклопентадиен или его олигомеры или их смеси по меньшей мере с одним из других вышеупомянутых циклоолефинов.

Далее выражение «дициклопентадиен» или «DCPD» обозначает как дициклопентадиен, так и его олигомеры, если не указано иное, при этом подразумевается, что мономерный дициклопентадиен предпочтителен для использования в настоящем изобретении. Олигомеры DCPD соответствуют следующим формулам:



в котором n находится в диапазоне от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 10. Они, в частности, включают трициклопентадиен и тетрациклопентадиен.

Смеси циклоолефинов позволяют регулировать свойства материала. Когда DCPD смешивают с другим циклоолефином, молярное отношение DCPD к этому другому циклоолефину может быть, например, между 1:1 и 1000: 1, например, между 2:1 и 50:1, более конкретно между 8:1 и 15: 1.

Циклоолефин, используемый в соответствии с изобретением, может быть необязательно функционализирован. «Функционализирован» означает, что один или несколько атомов водорода циклоолефина заменен (или заменены независимо друг от друга) группой, выбранной из алкильной группы, в частности метильной, этильной, изобутильной, октильной или додецильной; линейной или разветвленной алкенильной группы, в частности винильной, изопропенильной или бутенильной группы; группы- COOR^5 , где R^5 -H или алкил, в частности метоксикарбонил; группы- OR^6 или- CH_2OR^6 , где R^6 -H или алкил; арильной группы, предпочтительно фенильной; группы- COR^7 , где R^7 -это H или алкил, преимущественно ацетил и цианогруппы. Примерами функционализированных циклоолефинов являются DCPD-ОН и этилиден норборнен.

Далее термин «циклоолефин» используется для обозначения как функционализированного, так и нефункционализированного циклоолефина, причем подразумевается, что использование нефункционализированного циклоолефина является предпочтительным. Более того, этот термин обозначает как один циклоолефин, так и смесь различных циклоолефинов. Поэтому его следует понимать как эквивалент «одного или нескольких циклоолефинов».

Как указывалось выше, циклоолефин реагирует в способе по настоящему изобретению по меньшей мере с одним катализатором на основе рутения, а именно с алкилиденовым комплексом рутения, содержащим по меньшей мере один 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденовый лиганд.

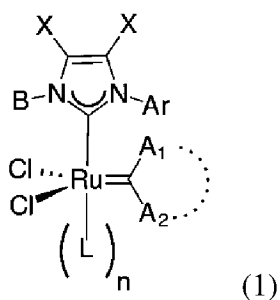
«Алкилиденовый комплекс рутения» означает пента- или гекса- координатный комплекс рутения, содержащий алкилиденовый лиганд. Комплекс рутения по настоящему изобретению дополнительно содержит 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденовый лиганд, координированный с атомом рутения, арильные и имидазолиновые группы которого могут быть необязательно замещены. Кроме того, предпочтительно, чтобы комплекс рутения не содержал бидентатного лиганда. Его дополнительные лиганды могут быть, например, выбраны из группы, состоящей из:

- незаряженных лигандов, в частности фосфорсодержащего типа, таких как триалкилфосфины, трициклоалкилфосфины и триарилфосфины, в частности трициклогексилфосфин или трифенилфосфин, триалкилфосфиты или выбранных из 1-арил-3-циклоалкил-имидазолинов, и/или

- анионных лигандов, такие как галогениды, в частности хлориды.

Таким образом, комплекс рутения может содержать два анионных лиганда и один или два незаряженных лиганда в дополнение к алкилиденовому лиганду и 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденовый лиганд.

Используемый по настоящему изобретению комплекс рутения предпочтительно соответствует следующей формуле (1):



где

X обозначает атом водорода или галогена или алкильную или арильную группу,

B обозначает циклоалкильную группу,

Ar представляет собой арильную группу, необязательно замещенную по меньшей мере одним заместителем, выбранным из атомов галогена, в частности хлора или фтора, трифторметильных групп, нитрогрупп, алкильных групп, в частности метильных или

изопропиловых, гетероалкильных групп (в частности алкокси, таких как метоксигруппа) или алкиламмония, и арильных групп, замещенных одной или несколькими алкильными группами, такими как толильная группа,

L обозначает нейтральный лиганд,

A₁ представляет собой атом водорода,

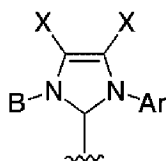
A₂ представляет собой алкильную или алкенильную группу, арильную группу или гетероарильную группу,

или же A₁ и A₂ вместе образуют карбоцикл, необязательно замещенный по меньшей мере одной группой, выбранной из алкильных, гетероалкильных и арильных групп,

n имеет значение 1 или 2.

В одном варианте осуществления изобретения A₂ представляет собой винильную, метильную, тиофенильную или фенильную группу. В другом варианте осуществления A₁ и A₂ вместе образуют инденильную группу, необязательно замещенную.

Предпочтительно нейтральный лиганд L выбирают из пиридина, фосфина тризамещенного с группами, независимо выбранными из алкильной, циклоалкильной и арильной групп, фосфита тризамещенного с группами, независимо выбранными из алкильной, циклоалкильной и арильной групп, или группы (L1):

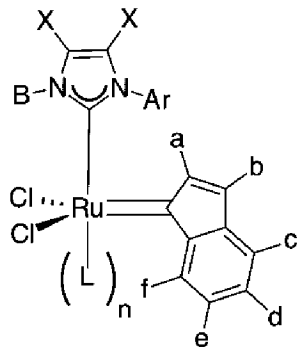


(L1)

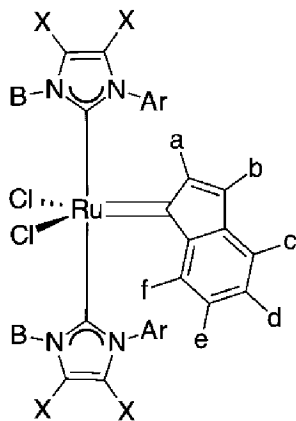
где B, Ar и X - это то, что определено выше.

Понятно, что если n имеет значение 2, то лиганды L могут отличаться друг от друга или быть идентичны друг другу. В одном варианте осуществления изобретения n имеет значение 1, а L представляет собой фосфин, тризамещенный алкильной или арильной группой, фосфит, тризамещенный алкильной или арильной группой или группой (L1). В другом варианте осуществления n имеет значение 2, и каждый лиганд L является пиридином.

Предпочтительно, чтобы комплекс формулы (1) соответствовал одной из следующих формул (1a) и (1b):



(1a)



(1b)

где

В представляет собой циклоалкильную группу; Ar представляет собой арильную группу, незамещенную или замещенную по меньшей мере одной группой, выбранной из атомов галогена и трифторметильных групп, нитрогрупп, алкильных, гетероалкильных и арильных групп; группы X независимо выбираются из группы, состоящей из атома водорода, атома галогена, арильной группы и алкильной группы; L представляет собой незаряженный лиганд; a, b, c, d, e и f выбираются независимо друг от друга из группы, состоящей из атома водорода, алкильной группы, гетероалкильной группы и фенильной группы; n имеет значение 1 или 2.

Согласно изобретению предпочтительно В выбирают из группы, состоящей из цикlopентила, циклогексила, циклогептила, циклооктила, циклодецила, циклододецила и циклопентадецила. Более предпочтительно, чтобы В был циклогексолом.

Кроме того, предпочтительно Ar представляет собой фенильную группу, замещенную по меньшей мере одной группой, выбранной из атомов галогена, и в частности хлора или фтора, а также трифторметильной, нитро, алкильной группы, в частности метильной или изопропильной, и алкокси группы. Более предпочтительно Ar выбирают из группы, состоящей из 2,4,6-триметилфенила, 2,6-диизопропилфенила, 2,4,6-трис(трифторметил)фенила, 2,4,6-трихлорфенила и гексафторфенила. Еще лучше, если Ar является 2,4,6-триметилфенилом, также обозначаемый «мезитилом».

Со своей стороны, каждая из групп X предпочтительно представляет собой атом

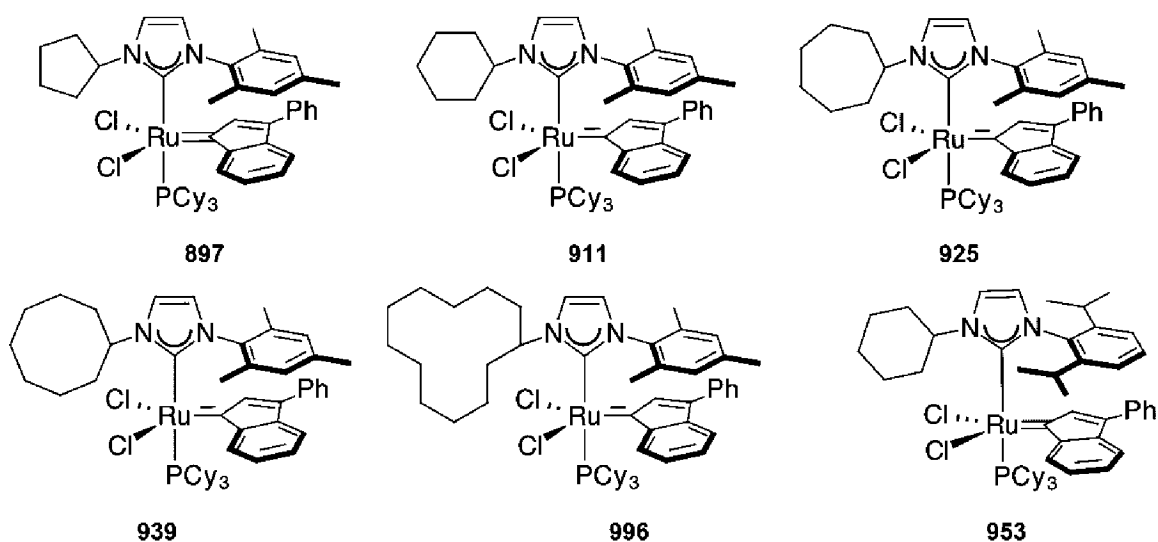
водорода.

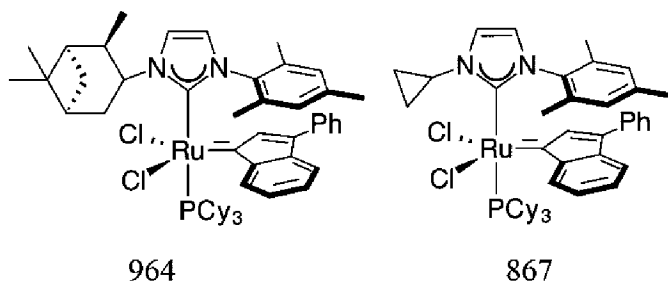
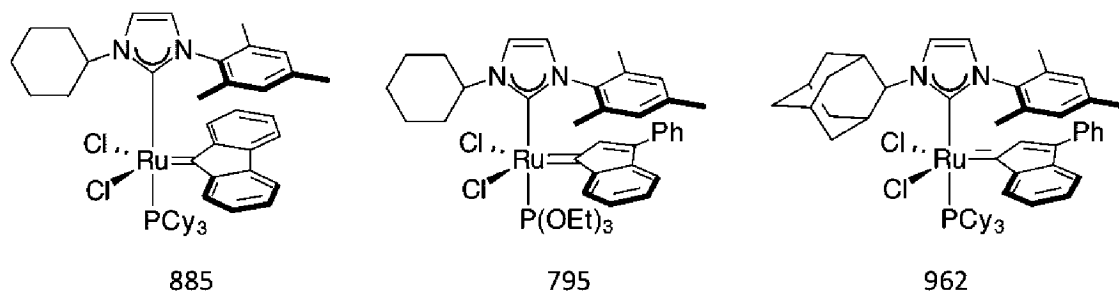
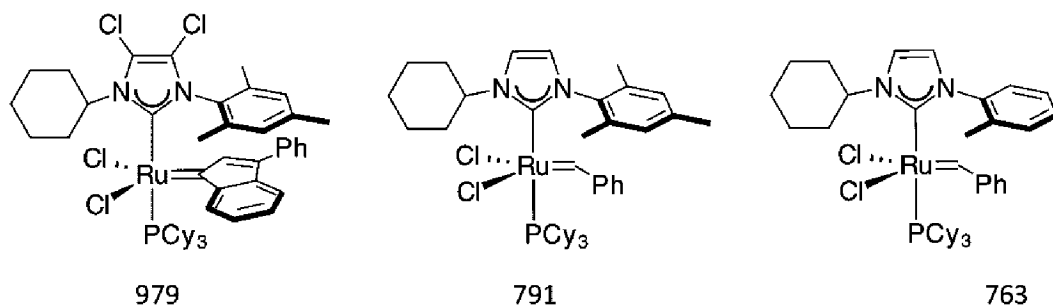
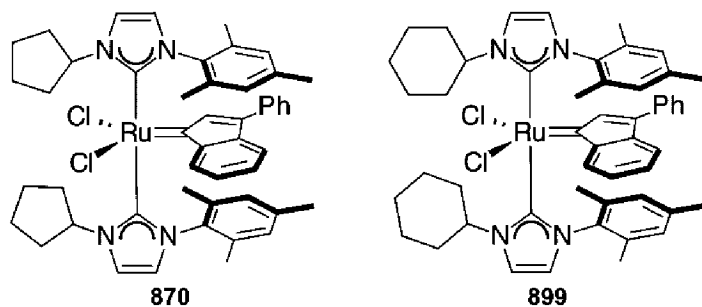
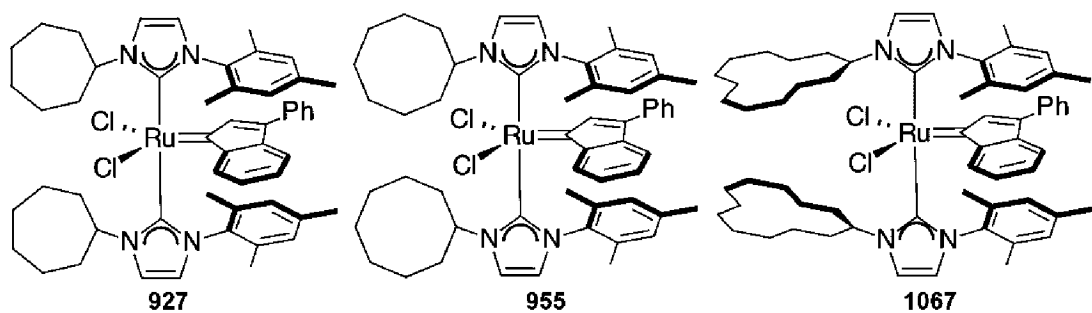
Кроме того, предпочтительно а, с, d, е и f представляют собой атом водорода, а b - фенильную группу.

В одном варианте осуществления L представляет собой фосфорсодержащий лиганд, в частности формулы $P(R^8)_3$, в которой P является атомом фосфора и R^8 выбирается из групп R^9 и (OR^9) , в которых группы R^9 идентичны или различны и выбираются из водородных, галогенидных, алкильных, циклоалкильных, арильных и аралкильных групп, замещенных или незамещенных, причем каждая из групп содержит до 20 атомов углерода, а заместители указанных групп выбираются из галогенидов, алкильных групп и арильных групп, имеющих до 20 атомов углерода. Вышеупомянутые алкильные, арильные и циклоалкильные группы определены выше. Очень предпочтительно, чтобы L представлял собой триарил, триалкил или трициклоалкилфосфин. Примером триалкилфосфина является триизопропилфосфин. Трициклоалкилфосфин может быть, в частности, выбран из трициклогексилфосфинов и трициклопентилфосфинов. Триарилфосфин, в частности, может быть выбран из трифенилфосфина, три (метилфенил) фосфина, тримезитилфосфина, три(диметилфенил)фосфина и три[(трифторметил)фенил]фосфина. В качестве варианта лиганд L может представлять собой диалкил или дициклоалкилфосфин, выбранный, например, из дициклогексилфосфинов, ди-трет-бутилфосфинов, ди-трет-бутилхлорфосфинов и 2-изобутил-2-фосфа-бицикло-[3,3,1]нонана. Очень предпочтительно, чтобы L была трициклогексилфосфиновой группой.

Понятно, что если n имеет значение 2, то лиганды L могут отличаться друг от друга или быть идентичны друг другу. Предпочтительно, чтобы n имело значение 1.

Предпочтительные примеры катализаторов, которые могут быть использованы в соответствии с изобретением, проиллюстрированы ниже.

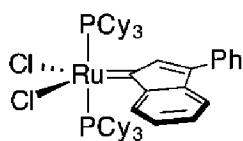




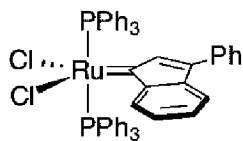
где PCy_3 обозначает трициклогексилфосфин группу, Ph обозначает фенильную группу, iPr обозначает изопропильную группы.

Комплекс рутения, используемый в соответствии с настоящим изобретением, в частности, может быть получен способом, описанным в патентной заявке WO2014/091157, начиная с 1,3-дизамещенной соли имидазолия и предшественника

комплекса рутения, такого как комплекс M1, показанный ниже. Прекурсором комплекса рутения также может быть комплекс M10, показанный ниже.



M1



M10

В предпочтительном варианте осуществления изобретения способ метатезиса осуществляют в присутствии комплекса формулы (1b), отдельно или в смеси с комплексом формулы (1a), предпочтительно имеющим те же группы Ar, В и X. Молярное отношение комплекса формулы (1a) к комплексу формулы (1b) преимущественно составляет от 99:1 до 1:99, а предпочтительно от 5:95 до 95:5. Еще лучше, когда молярное отношение комплекса формулы (1a) к комплексу формулы (1b) составляет от 30:70 до 70:30.

В случае использования катализатора формулы (1b) отдельно или в смеси с катализатором формулы (1a) способ согласно изобретению дополнительно включает стадию активации этих латентных катализаторов формулы (1b) типа бис-NHC. Активация может осуществляться либо термически, путем нагрева до температуры в диапазоне от 40 до 120°C, либо путем добавления активатора в реакцию смесь. Могут быть использованы различные активаторы, такие как кислоты Льюиса, в частности галогениды меди(I) или алюминия, или соединения формулы ZnR_2 , SnR_2 , SnR_4 и SiR_4 , где группы R обозначают независимо друг от друга атом галогена или алкильную, циклоалкильную, алкенильную, фенильную или бензильную группу, как определено выше; кислоты Бренстеда, такие как органические или неорганические кислоты, в частности соляная кислота, бромистоводородная кислота, йодноватая кислота, плавиковая кислота, серная кислота, азотная кислота, йодная кислота, сульфокислоты, такие как метансульфоновая кислота, моно и поликарбоновые кислоты, а также кислые смолы. Также возможно совмещение нескольких из этих режимов активации, например нагревание катализатора в кислой среде.

Было замечено, что катализаторы формул (1a) и (1b) позволяют осуществлять способ согласно настоящему изобретению в открытой пресс-форме. Комбинирование катализаторов формул (1a) и (1b) позволяет извлечь выгоду из стабильности одного и реакционной способности другого для получения синергетической смеси.

Далее «катализатор» будет обозначать как единый комплекс рутения, так и смесь комплексов рутения, как описано выше.

В способе согласно настоящему изобретению общее количество катализатора относительно циклоолефина, выраженное в молях, может составлять, например, от 10 до 1000 ppm, предпочтительно от 30 до 500 ppm.

Способ метатезиса по настоящему изобретению может быть осуществлен в

отсутствие или в присутствии растворителя, которым может быть любой органический растворитель, такой как алифатические углеводороды, в частности н-гексан и жидкий парафин; алициклические углеводороды, такие как циклогексан или диметилциклогексан; ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилол; азотированные соединения, такие как ацетонитрил; оксигенированные соединения, в частности кетоны, такие как ацетон, эфиры, такие как диэтиловый эфир, сложные эфиры, такие как этилацетат и оксигенированные гетероциклы, такие как тетрагидрофуран; галогенированные соединения, такие как дихлорметан, и их смеси. Этот способ предпочтительно проводить в отсутствие растворителя.

Способ по настоящему изобретению преимущественно осуществляется при атмосферном давлении. Контакт катализатора с циклоолефином обычно осуществляют при перемешивании до получения однородной смеси, которую затем нагревают. Для этой цели можно использовать широкий диапазон температур. Таким образом, реакцию можно проводить при температуре от 20 до 120°C, предпочтительно от 40 до 100°C, в течение времени примерно от 1 минуты до 16 часов. При необходимости реакционную смесь можно сначала нагревать при температуре 40-60°C в течение 1-20 минут, затем температуру можно повысить до 80-100°C и поддерживать на выбранном уровне в течение от 1 минуты до 16 часов.

Реакцию метатезиса можно проводить в пресс-форме, нагретой до вышеуказанных температур, способом реакционного инъекционного формования (RIM) или способом литьевого прессования полимера (RTM), необязательно под вакуумом. Когда реакционная смесь содержит кислотный активатор, последний может быть введен в пресс-форму после заливки катализатора и циклоолефина и перед нагревом пресс-формы. В качестве варианта активатор может быть смешан с циклоолефином и с катализатором перед введением этой смеси в пресс-форму. Когда активация осуществляется с помощью кислой смолы, смесь катализатора и циклоолефина обычно пропускают над этой смолой, прежде чем она заливается в пресс-форму. Как вариант, реакцию метатезиса можно проводить после впрыскивания смеси циклоолефина и катализатора в волокнистую заготовку.

В одном варианте осуществления способ по настоящему изобретению может осуществляться в присутствии по меньшей мере одного агента передачи цепей, такого как гекс-1-ен, окт-1-ен, винил-4-циклогексен, метилолеат, пентафенилэтан, четыреххлористый углерод, бромтрихлорметан, додекан-1-тиол, трет-нонантиол, 4-метилбензолтиол или 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктан, или продукта реакции C₄-C₁₀ диола с оксидом этилена или оксидом пропилена и/или сшивающим агентом, таким как органический пероксид.

В качестве варианта или дополнительно способ согласно настоящему изобретению может осуществляться в присутствии одной или нескольких добавок или вспомогательных веществ, в частности органических и/или неорганических наполнителей, армирующих материалов, пластификаторов, пигментов и/или красителей, антиоксидантов, поверхностно-активных веществ или амфифильных полимеров, огнезащитных составов, УФ-поглотителей, светостабилизаторов, модификаторов ударной прочности,

антистатиков, разделительных смазок, смазочных материалов, агентов, вызывающих набухание, фунгицидов и их смесей.

Примерами наполнителей являются, в частности, те, которые предназначены для регулирования плотности, механических свойств и/или температуры стеклования полимера, полученного в конце технологического процесса согласно настоящему изобретению. Они могут быть волокнами, порошками, гранулами, шариками, микросферами и частицами любой формы на основе стекла, оксидов металлов, карбидов металлов, нитридов металлов, керамики, летучей золы, а также термопластичных или терморезистивных полимеров или эластомеров. Эти наполнители могут быть дополнительно покрыты покрытием для улучшения их совместимости с циклоолефином. Они могут составлять от 1 до 200 мас.% по отношению к массе циклоолефина.

Описанные выше наполнители, в частности, могут быть использованы для изготовления синтаксических пен. В этом случае в качестве наполнителей обычно используются макроэлементы любой формы, такие как макросферы, обычно полые и основанные на терморезистивной смоле, термопластичной смоле, керамических, или стальных, или стеклянных микрошариках. Наполнители, используемые при изготовлении синтаксических пен, обычно имеют плотность в диапазоне от 0,1 до 0,7.

В первом варианте осуществления способ по настоящему изобретению включает контакт и смешивание первой композиции, содержащей катализатор, со второй композицией, содержащей циклоолефин, в условиях непосредственного получения предмета желаемой формы, например в пресс-форме или на заготовке.

Описанные выше добавки могут быть с одинаковым успехом добавлены к первой или второй композиции, хотя предпочтительно они присутствуют во второй композиции. Необязательно используемые агенты передачи цепи и/или сшивающие агенты предпочтительно присутствуют во второй композиции.

В этом первом варианте осуществления первая композиция может состоять из катализатора, который обычно находится в виде порошка, или она может содержать указанный катализатор по меньшей мере в одном растворителе. Этот растворитель может состоять из одного или нескольких органических растворителей, таких как описанные выше, и/или воды. Один или несколько поверхностно-активных веществ или амфифильных полимеров могут необязательно присутствовать в композиции, в частности для содействия образованию эмульсии и/или диспергирования наполнителей, необязательно присутствующих в первой композиции или введенных в контакт с последней во время смешивания двух композиций.

В этом варианте осуществления первую и вторую композиции предпочтительно смешивают в объемном соотношении между 50:50 и 99,8:0,2.

Во втором варианте осуществления катализатор и циклоолефин присутствуют в одном и том же составе, а катализатор инкапсулирован. Затем необходима подача механической и/или тепловой энергии для высвобождения катализатора и обеспечения его реакции с циклоолефином в условиях непосредственного получения предмета желаемой

формы, например в пресс-форме или на заготовке.

В этом втором варианте осуществления катализатор может содержаться в твердых капсулах, диспергированных в указанном по меньшей мере одном циклоолефине, или в композиции, содержащей указанный по меньшей мере один циклоолефин. Способ инкапсуляции преимущественно включает первую стадию, состоящую в добавлении при перемешивании композиции С1, содержащей катализатор, к жидкой композиции С2, либо содержащей терморасширяющийся материал, либо полимеризуемой, причем композиции С1 и С2 не смешиваются друг с другом. В случае, когда композиция С2 содержит терморасширяющийся материал, полученную на первой стадии эмульсию затем добавляют при перемешивании к полимеризуемой жидкой композиции С3, причем композиции С2 и С3 не смешиваются друг с другом, затем полученную таким образом эмульсию вводят при перемешивании в жидкую композицию С4, содержащую указанный по меньшей мере один циклоолефин, причем композиции С3 и С4 не смешиваются друг с другом. В случае, когда композиция С2 полимеризуется, на первом этапе вышеописанного процесса эмульсию при перемешивании добавляют к жидкой композиции С3', содержащей указанный по меньшей мере один циклоолефин, причем С2 и С3' не смешиваются, затем полученную таким образом эмульсию загружают в смеситель, который подвергает ее сдвиговой деформации со скоростью от 1000 до 100 000 с⁻¹. Этот шаг позволяет разделить полидисперсную популяцию капель на монодисперсную популяцию двойных капель. Во всех случаях, каким бы ни был состав С2, за этим технологическим процессом следует стадия полимеризации полученных капель. Таким образом, получают твердые капсулы, содержащие катализатор, диспергированный в композиции, содержащей циклоолефин. Такие капсулы, в частности, могут быть получены способами, описанными в патентных заявках WO 2016/120308 и WO 2017/046360.

Высвобождение катализатора, содержащегося в твердых капсулах, инициируется в первом случае повышением температуры, что приводит к расширению терморасширяемого материала композиции С2, вызывающего разрыв полимеризованной жесткой оболочки капсул, а во втором случае механическим сдвигом, прилагаемым к композиции, содержащей твердые капсулы.

Следует отметить, что в одном или другом из вышеуказанных вариантов осуществления наполнители, необязательно используемые в способе согласно настоящему изобретению, могут в качестве варианта присутствовать в пресс-форме, в которой осуществляется этот способ. Этот вариант предпочтителен в случае наполнителей типа макросферы или волокна, используемых, в частности, при изготовлении синтаксических пен.

В более общем варианте в случае волокон они могут быть расположены в виде мата или ткани, причем способ включает в этом случае стадию, состоящую из пропитки волокон перед полимеризацией с использованием смеси указанного по меньшей мере одного циклоолефина с указанным по меньшей мере одним катализатором метатезиса.

Изобретение также относится к однокомпонентному или многокомпонентному набору для реализации способа согласно изобретению. Этот набор содержит либо композицию, содержащую указанный по меньшей мере один катализатор в инкапсулированной форме, диспергированной в указанном по меньшей мере одном циклоолефине, либо две отдельные композиции, одна из которых содержит указанный по меньшей мере один катализатор, а другая содержит указанный по меньшей мере один циклоолефин.

Как указывалось выше, вышеупомянутые сшивающие агенты, агенты переноса цепи и добавки могут присутствовать независимо друг от друга в одной и/или другой из композиций комплекта.

Способ, а также комплект согласно изобретению могут быть полезны при изготовлении кузовных деталей наземных транспортных средств (в частности тракторов, грузовиков и автобусов), морских или аэрокосмических аппаратов, лопастей ветряных турбин, спортивных изделий (например, клюшек для гольфа), морских установок (в частности, буев и трубопроводов), контейнеров для химической промышленности, оборудования для очистки воды, походного снаряжения, бронежилетов, электромагнитных экранов, причем этот перечень не является исчерпывающим. В качестве варианта комплект по настоящему изобретению может быть использован для ремонта трещин в кладочных конструкциях, в частности в бетоне, камне или кирпиче.

ПРИМЕРЫ

Изобретение будет лучше понято из следующих примеров, которые приведены исключительно в целях иллюстрации и не преследуют цели ограничить сферу применения изобретения, которая определяется сопровождающей формулой изобретения.

Растворители и реагенты

Толуол перегоняют над бензофеноном натрия и дегазируют перед использованием. Остальные коммерческие продукты используются без предварительной очистки. Рутениевые комплексы поставляются компанией Umicore, Strem Chemicals Inc., либо готовятся в соответствии с процедурами, описанными в литературе.

Асимметричные соли имидазолия получают с использованием процедур, описанных в литературе (Mauduit, и др. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 14103-14107; Mauduit и др. *ACS Catal.* 2016, 6, 7970-7976). Асимметричный комплекс, содержащий гликозидную группу на диаминокарбене, получают по методике, описанной в литературе (Grubbs и др. *Organometallics* 2010, 29, 403-408).

Ultrane 99-6 продается компанией Cymetech и состоит на 94% из DCPD и на 6 мас.% из Tri-CPD.

Ethanox 4702 продается компанией SI Group.

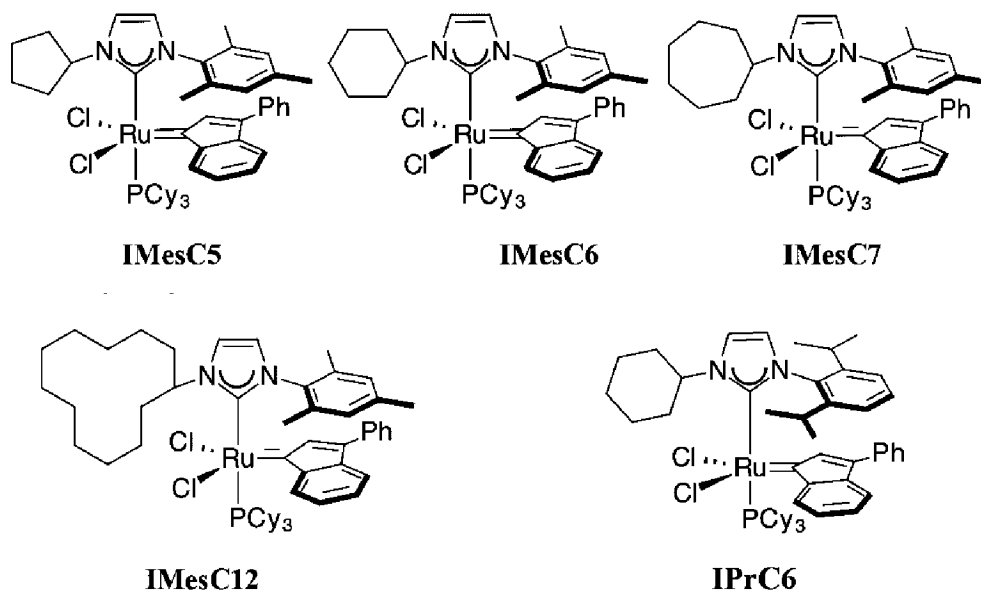
Хроматография

Аналитическую тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Merck 60F₂₅₄ из алюминия с кремнеземным покрытием, используя в качестве проявителя ультрафиолетовый свет при 254 нм или раствор KMnO₄ при 3%. Очистка методом

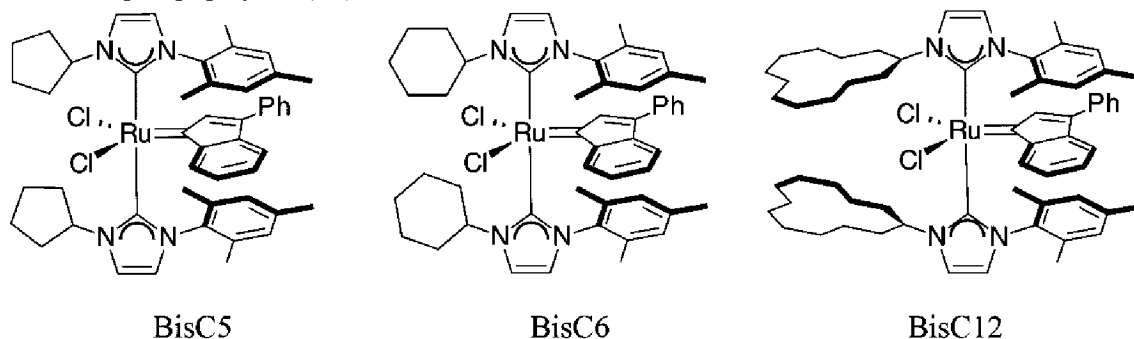
колоночной хроматографии проводилась с использованием силикагеля Merck 9385 (230-400 отверстий на 1 линейный дюйм).

Представленные ниже катализаторы были использованы в приведенных ниже примерах.

Катализаторы формулы (1a):



Катализаторы формулы (1b):



Пример 1: Синтез катализаторов

Катализаторы, используемые в способе по настоящему изобретению, получают следующим образом, начиная либо с прекурсора M1, либо с прекурсора M10, показанных ниже:



1-1: Катализаторы формулы (1a)

Имидазолий (1,2 ммоль, 1,2 экв.) взвешивают в колбе Шленка внутри перчаточного

бокса, а затем добавляют 6,3 мл толуола с последующим добавлением 0,70 мл амилата трет-калия (1,2 ммоль, 1,2 экв.). Затем смесь перемешивают в течение 30 минут, а затем 0,923 г (1 ммоль, 1 экв.) из M1 добавляется за один раз. Затем колбу Шленка закрывают и хранят при температуре 80°C снаружи перчаточного бокса. После реакции в течение 2 ч реакционную смесь концентрируют под вакуумом и затем очищают на колонке силикагеля.

1-2: Катализаторы формулы (1b)

Имидазолий (3 ммоль, 3 экв.) взвешивают в колбе Шленка в перчаточном боксе и затем добавляют 1 мл толуола с последующим добавлением 6 мл гексаметилдисилазана калия (0,5 м, 3 ммоль, 3 экв.). Затем смесь перемешивают в течение 30 минут, а затем 0,92 г M1 (1,0 ммоль, 1 экв.) добавляется за один раз. Затем колбу Шленка закрывают и хранят при температуре 40°C снаружи перчаточного бокса. После реакции в течение 2 ч реакционную смесь концентрируют под вакуумом и затем очищают на колонке силикагеля.

Пример 2: полимеризация дициклопентадиена (DCPD)

2-1: Термически активированные катализаторы типа бис-NHC (1b)

24,0 мг (0,022 ммоль, 100 ppm) BisC12 добавляют к 30 мл DCPD (223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем в пресс-форму вводят 10 мл раствора. Смесь нагревают при температуре 100°C в течение 60 минут. После того как он возвращается к комнатной температуре, получается жесткий материал.

Тот же способ повторяется с использованием 6,0 мг (0,0056 ммоль, 25 ppm) BisC12. Получается жесткий материал.

2-2: Катализаторы типа бис-NHC, активированные кислотой

А) 24,0 мг (0,022 ммоль, 50 ppm) BisC12 добавляют к 60 мл DCPD (447 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем в пресс-форму вводят 30 мл раствора. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1M, 0,5 мл, 0,5 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается жесткая полоса.

В) 24,0 мг (0,022 ммоль, 100 ppm) BisC12 добавляют к 30 мл DCPD (223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают до гомогенизации и затем пропускают через шприц, содержащий предварительно активированный Amberlyst 15⁻. 30 мл раствора вводят в пресс-форму и затем нагревают при температуре 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается жесткая полоса.

С) 14,7 мг (0,017 ммоль, 50 ppm) BisC5 добавляют к 45 мл DCPD (332 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем в пресс-форму вводят 30 мл раствора. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1M, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается жесткая полоса.

2-3: Катализаторы типа моно-NHC (1a)

А) 10,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IMesC5 добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223

ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают до гомогенизации, вводят в пресс-форму и затем нагревают при температуре 80°C в течение 10 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается полупрозрачная жесткая полоса.

В) 10,3 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IMesC7 добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают до гомогенизации, вводят в пресс-форму и затем нагревают при температуре 80°C в течение 10 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается полупрозрачная жесткая полоса.

Пример 3: Полимеризация смесей циклоолефинов

3-1: DCPD/циклооктен

3,5 мл циклооктена (2,968 г, 26,9 ммоль) добавляют к 30 мл ДЦПД (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1М, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается полупрозрачная жесткая полоса.

3-2: DCPD/норборнен

2,33 г норборнена (24,7 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1М, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается полупрозрачная жесткая полоса.

3-3: DCPD/норборнадиен

3,2 мл норборнадиена (2,899 г, 31,4 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1М, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается полупрозрачная жесткая полоса.

3-4: DCPD/циклооктадиен

3,3 мл циклоокта-1,5-диена (2,910 г, 26,9 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1М, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как он возвращается к комнатной температуре, получается жесткий материал.

3-5: DCPD/циклогексен

А) 3,6 мл циклогексена (2,920 г, 35,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут до получения однородной смеси, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 10,5 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IPrC6, растворенного в 100 мкл дихлорметана. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в испытуемый образец пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. Все это нагревают при 60°C в течение 10 минут, а затем при 80°C в течение 16 ч. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается жесткий полупрозрачный испытательный образец.

В) 3,6 мл циклогексена (2,920 г, 35,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1М, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как он возвращается к комнатной температуре, получается жесткий материал.

3-6: Функционализированные DCPD/норборнен

3,3 мл 5-этилиден-2-норборнена (2,947 г, 24,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. Смесь перемешивают до гомогенизации, а затем вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1М, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как он возвращается к комнатной температуре, получается жесткий материал.

3-7: DCPD/тривинилциклогексан

3,5 мл 1,2,4-тривинилциклогексана (2,926 г, 18,0 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 10,1 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IMesC6. Смесь перемешивают до гомогенизации, вводят в пресс-форму и затем нагревают при 80°C в течение 10 минут, а затем при 100°C в течение 15 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается очень гибкий материал.

Пример 4: Полимеризация смесей циклоолефинов в присутствии наполнителей

4-1: Добавление диатомовых земель

3,3 мл 5-этилиден-2-норборнена (2,947 г, 24,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 10,5 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IMesC6. Раствор перемешивают в течение 5 минут для полного растворения IMesC6 и добавляют 5,05 г Celite® 545. Смесь перемешивают в течение 16 минут при комнатной температуре, затем снимают магнитный стержень и оставляют смесь полимеризоваться в

течение 1 часа 00 минут. После выпуска пресс-формы получается компактный материал.

4-2: Добавление сажи

3,3 мл 5-этилиден-2-норборнена (2,947 г, 24,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 15 мл этого раствора добавляют 5,4 мг (0,0059 ммоль, 50 ppm) IMesC6. Раствор перемешивают в течение 5 минут для полного растворения IMesC6 и добавляют 1,502 г сажи. Смесь перемешивают в течение 5 минут при комнатной температуре, вводят в пресс-форму и нагревают при температуре 40°C в течение 5 минут, а затем при температуре 80°C в течение 10 минут. При возвращении к комнатной температуре получают жесткие черные тестовые образцы.

4-3: Добавление красителей

А) 3,3 мл 5-этилиден-2-норборнена (2,947 г, 24,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) BisC12. После гомогенизации смеси добавляют 148,6 мг основного зеленого I и 0,1 мл этанола, перемешивают и вводят в пресс-форму. Добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1M, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается полупрозрачная жесткая зеленая полоса.

В) 3,3 мл 5-этилиден-2-норборнена (2,947 г, 24,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут до получения однородной смеси, а затем 30 мл этого раствора добавляют к 530 мг универсального зеленого красителя (Graco Dérôt). После гомогенизации смеси добавляют 10,3 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IMesC6 и перемешивают раствор в течение 2 минут, а затем вводят в пресс-форму и нагревают при 60°C в течение 10 минут, а затем при 100°C в течение 5 минут. После выпуска пресс-формы получается полупрозрачный жесткий зеленый диск.

4-4: Добавление поверхностно-активного вещества

1,65 мл 5-этилиден-2-норборнена (1,473 г, 12,25 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 10,4 мг (0,011 ммоль, 50 ppm) IMesC6. После гомогенизации смеси добавляют 1 мл Pluronic L121 (средняя молекулярная масса 4400), все это вводят в пресс-форму и нагревают при 60°C в течение 15 минут, а затем при 100°C в течение 5 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается непрозрачная жесткая белая полоса.

4-5: Добавление модификатора ударной прочности

6,6 мл 5-этилиден-2-норборнена (5,894 г, 49,0 ммоль) добавляют к 60 мл DCPD (59,16 г, 447 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут до получения однородной смеси, а затем к 45 мл этого раствора добавляют 1,818 г полистирола-блок-полибутadiен-блок-полистирола (30% стирола). После завершения растворения добавляют 15,6 мг (0,017 ммоль, 50ppm) IMesC6, растворенного в 220 мкл дихлорметана,

и раствор перемешивают в течение 2 минут, а затем вводят в пресс-форму и все нагревают при 60°C в течение 1 минуты. После закалки при температуре 80°C в течение ночи получают полупрозрачные жесткие испытательные образцы.

4-6: Добавление разделительной смазки

А) 6,6 мл 5-этилиден-2-норборнена (5,894 г, 49,0 ммоль) добавляют к 60 мл DCPD (59,16 г, 447 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут до получения однородной смеси, а затем к 45 мл этого раствора добавляют 3 мл гексаметилдисилоксана (2,292 г, 14,1 ммоль). После завершения растворения добавляют 16,2 мг (0,017 ммоль, 50 ppm) IMesC6, растворенного в 220 мкл дихлорметана, и раствор перемешивают в течение 2 минут, а затем вводят в пресс-форму и все нагревают при 60°C в течение 1 минуты. После закалки при температуре 80°C в течение ночи получают жесткие испытательные образцы.

В) 6,6 мл 5-этилиден-2-норборнена (5,894 г, 49,0 ммоль) добавляют к 60 мл DCPD (59,16 г, 447 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут так, чтобы получилась однородная смесь, а затем к 45 мл этого раствора добавляют 2,35 мл касторового масла (2,258 г). После завершения растворения добавляют 15,7 мг (0,017 ммоль, 50 ppm) IMesC6, растворенного в 220 мкл дихлорметана, и раствор перемешивают в течение 2 минут, а затем вводят в пресс-форму и все нагревают при 60°C в течение 1 минуты. После закалки при температуре 80°C в течение ночи получают полупрозрачные жесткие испытательные образцы.

4-7: Добавление мертеля

6,6 мл 5-этилиден-2-норборнена (5,894 г, 49,0 ммоль) добавляют к 60 мл DCPD (59,16 г, 447 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут до получения однородной смеси, а затем к 45 мл этого раствора добавляют 16,1 мг (0,017 ммоль, 50 ppm) IMesC6, растворенного в 220 мкл дихлорметана. После гомогенизации раствора добавляют 4,527 г мертеля и перемешивают раствор в течение 2 минут, а затем вводят в пресс-форму и все это нагревают при 60°C в течение 2 минут. После выпуска пресс-формы получают жесткие серые тестовые образцы.

4-8: Добавление стеклянных шариков

6,6 мл 5-этилиден-2-норборнена (5,894 г, 49,0 ммоль) добавляют к 60 мл DCPD (59,16 г, 447 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут до получения однородной смеси, а затем к 45 мл этого раствора добавляют 15,9 мг (0,017 ммоль, 50 ppm) IMesC6, растворенного в 220 мкл дихлорметана. После гомогенизации раствора добавляют 7,50 г микросфер 3M™ типа S32® (22,5 мл) и перемешивают раствор в течение 2 минут, а затем вводят в пресс-форму и все это нагревают при 60°C в течение 2 минут. После выпуска пресс-формы получают жесткие однородные белые тестовые образцы.

4-9: Добавление полиэтиленовых волокон

3,3 мл 5-этилиден-2-норборнена (2,947 г, 24,5 ммоль) добавляют к 30 мл DCPD (29,58 г, 223 ммоль, 1 экв.). Смесь перемешивают в течение 10 минут, чтобы получить однородную смесь, а затем к 30 мл этого раствора добавляют 12,0 мг (0,011 ммоль, 50

ppm) BisC12. После гомогенизации смеси последнюю заливают в пресс-форму, заполненную волокнами типа Spectra®, затем добавляют раствор соляной кислоты в диэтиловом эфире (1M, 0,38 мл, 0,38 ммоль) и нагревают смесь при 80°C в течение 30 минут. После того как она возвращается к комнатной температуре, получается жесткая полоса, где волокна встраиваются в полимер.

Пример 5: Использование смеси катализаторов

5А) Смесь катализаторов ImesC12 (28,2 мг, 0,028 ммоль) и BisC12 (29,4 мг, 0,0278 ммоль), растворенных в минимуме дихлорметана, добавляют к 120 мл раствора DCPD (139,2 г) / циклогексена (2,78 г) / ВНТ (2,85 г).

Затем смесь гомогенизируют и заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. После полимеризации в течение 5 минут исследуемые образцы извлекают из пресс-формы и помещают в печь на 18 ч при температуре 80°C.

Полученные испытуемые образцы имеют прекрасный внешний вид и хорошую жесткость.

5В) Смесь катализаторов ImesC6 (30,5 мг, 0,034 ммоль) и BisC6 (20,1 мг, 0,023 ммоль), растворенных в минимуме дихлорметана, добавляют к 120 мл раствора DCPD (139,2 г) / циклогексена (2,78 г) / ВНТ (2,85 г).

Затем смесь гомогенизируют и заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. После полимеризации в течение 5 минут исследуемые образцы извлекают из пресс-формы и помещают в печь на 18 ч при температуре 80°C.

Полученные испытуемые образцы имеют прекрасный внешний вид и хорошую жесткость.

Пример 6: Механические свойства

Свойства сформированных материалов были проверены на растяжимом тестере Shimadzu и на динамическом механическом анализаторе (DMA) типа TA DMA Q800.

Состав	Модуль Юнга (ГПа)	Предел прочности при растяжении (МПа)	Относительное удлинение макс. (%)	Tg (°C)
DCPD/TCPD/ENB (73/18/9)	2,2	57	5	145
DCPD/ENB/эластомер (86/9/5)	1,83	45	5	138

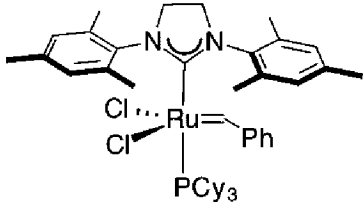
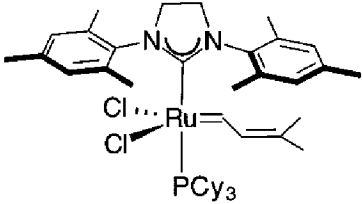
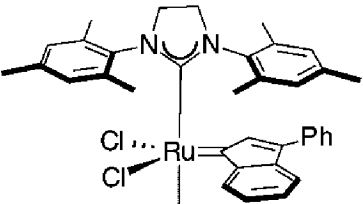
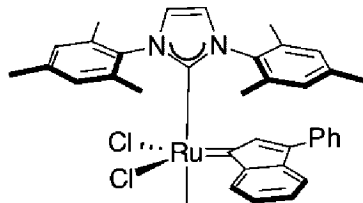
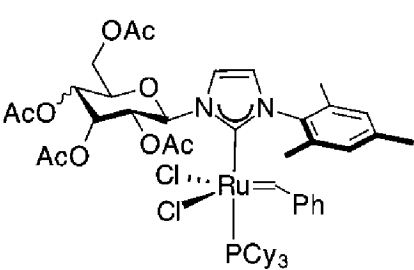
Пример 7: Сравнительное исследование растворимости

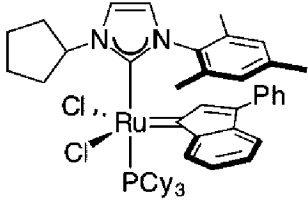
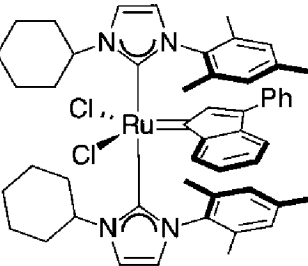
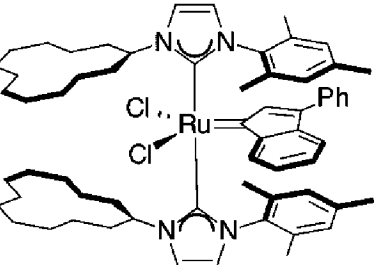
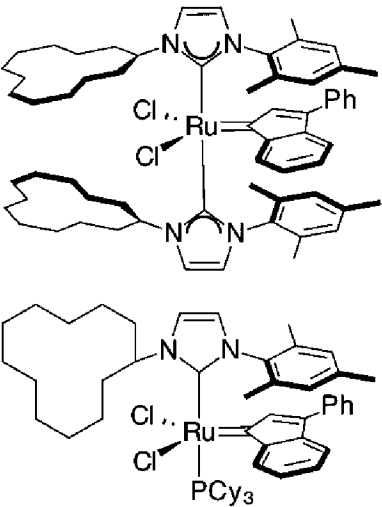
Были оценены свойства различных катализаторов по настоящему изобретению, а также других комплексов рутения, известных как катализаторы метатезиса (но не обязательно используемых при метатезисе циклоолефинов с раскрытием кольца). Ниже представлен протокол и полученные результаты.

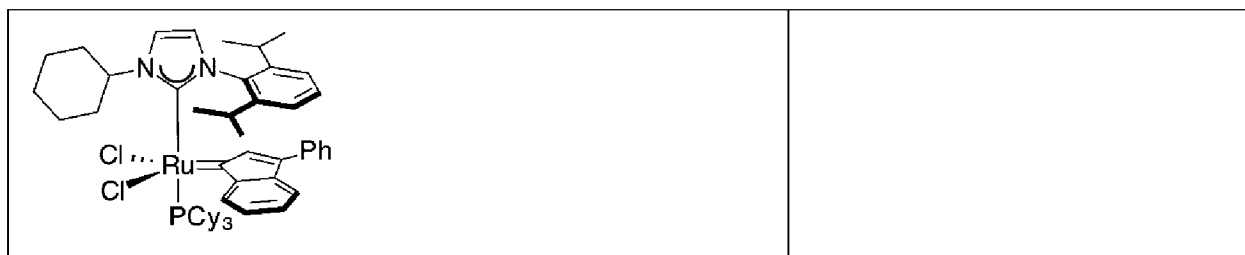
Тест на растворимость

Была получена жидкая смесь DCPD с 2 мас.% циклогексена. К 20 мл этой смеси добавляли 50 ppm (на мольной основе) катализатора, а затем все перемешивали при комнатной температуре. Затем мы наблюдали за внешним видом композиции.

Результаты вышеуказанных испытаний представлены в следующей таблице.

Катализатор	Растворимость
Grubbs II (Materia) 	Растворимый
C827 (Materia) 	Очень слабо растворим
M2 (Umicore): 	Частично
CatMetium RF1 (Evonik): 	Частично
IMes глюкозы: 	Растворимый

<p>IMesC5 (DEMETA):</p> 	Частично
<p>BisC6 (DEMETA):</p> 	Растворимый
<p>BisC12 (DEMETA):</p> 	Растворимый
<p>Смесь IMesC12 и BisC12 (1:1) (DEMETA)</p> 	Растворимый
<p>IPrC6 (DEMETA) :</p>	Частично



Пример 8: Сравнительное исследование процессов полимеризации

Были оценены свойства различных катализаторов по настоящему изобретению, а также других комплексов рутения, известных как катализаторы метатезиса (но не обязательно используемых при метатезисе циклоолефинов с раскрытием кольца). Ниже представлен протокол и полученные результаты.

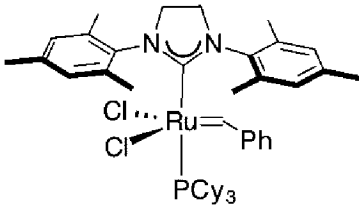
Испытание на полимеризацию

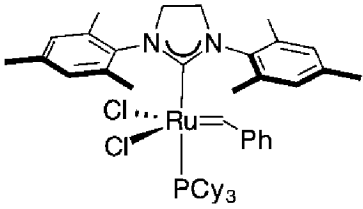
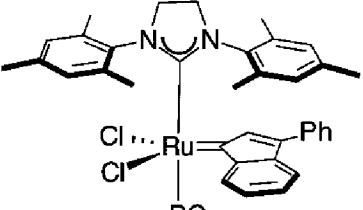
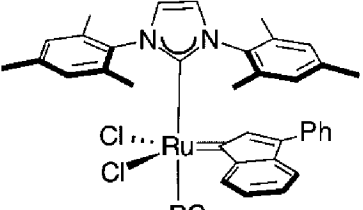
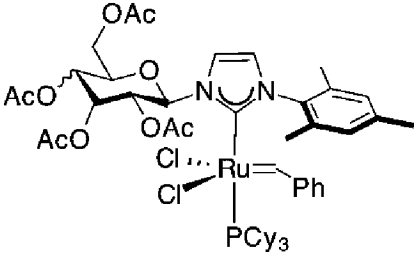
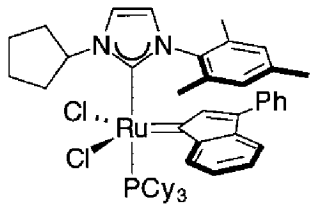
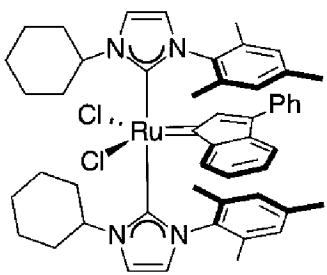
Была получена жидкая смесь DCPD с 2 мас.% циклогексена. 50 ppm (молярная основа) катализатора или смеси катализаторов, растворенных в 200 мкл дихлорметана, добавляли к 120 мл полученной таким образом смолы, энергично перемешивая в течение 2 минут (для преодоления проблем растворимости некоторых катализаторов). 3x8 мл этого раствора разливали в стеклянные планшетные контейнеры размером 22x45 мм. Оставшуюся часть раствора заливали в пресс-форму для испытуемого образца, предварительно нагретую до 60°C. Сополимеризацию циклоолефинов проводили при этой температуре в течение 5-30 мин, причем время реакции варьировалось в зависимости от испытуемого катализатора. Затем на полученных таким образом испытательных образцах была проведена последующая обработка при 80°C в течение 16 часов. Затем мы наблюдали за внешним видом испытуемых образцов.

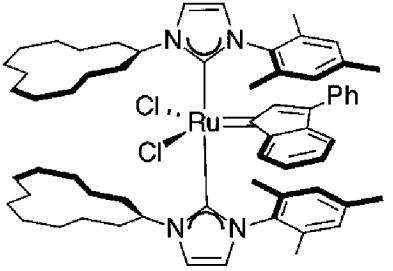
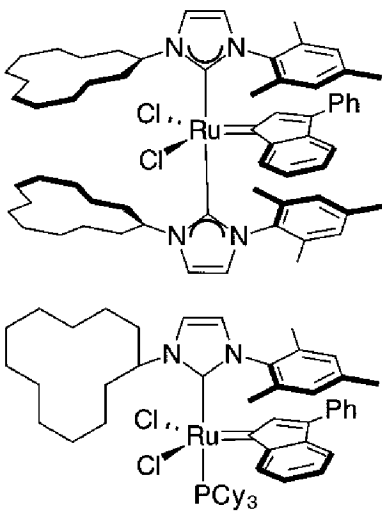
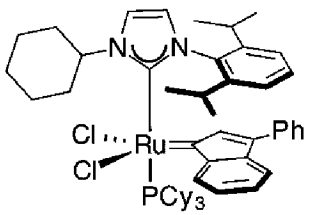
Для латентных катализаторов типа bis NHC (Bis C6 и Bis C12) после полного растворения катализатора (примерно через 1-2 часа) добавляли 4,5 эквивалента CuCl, чтобы обеспечить их активацию. Таким образом, температура реакции может быть снижена до 40°C вместо 60°C.

Механические характеристики

Прочность на сжатие испытательных образцов, полученных описанным выше способом, оценивалась в соответствии со стандартом D695-15.

Катализатор	Полимеризация	Прочность на сжатие (МПа)
Grubbs II (Materia): 	Образование пузырьков в исследуемом образце	74,4
C827 (Materia):	Испытательный образец однородного внешнего	55,4

	вида	
<p>M2 (Umicore):</p> 	Наличие пузырьков в исследуемом образце и незначительное расширение последнего	68,5
<p>CatMetium RF1 (Evonik):</p> 	Испытательный образец однородного внешнего вида	58,4
<p>IMes глюкозы:</p> 	Испытательный образец однородного внешнего вида	44,7
<p>IMesC5 (DEMETA):</p> 	Испытательный образец однородного внешнего вида	72,1
<p>BisC6 (DEMETA):</p> 	Испытательный образец однородного внешнего вида	72,4

<p>BisC12 (DEMETA):</p> 	<p>Испытательный образец однородного внешнего вида</p>	<p>74,3</p>
<p>Смесь IMesC12 и BisC12 (1:1) (DEMETA)</p> 	<p>Испытательный образец однородного внешнего вида</p>	<p>71,6</p>
<p>IPrC6 (DEMETA):</p> 	<p>Испытательный образец однородного внешнего вида</p>	<p>76,1</p>

Как видно из этих таблиц, хотя катализатор Grubbs II обладает хорошей растворимостью в циклоолефинах, он вызывает образование пузырьков в материале. Не желая быть связанными с этой теорией, эти пузырьки могут быть вызваны чрезмерно быстрой полимеризацией, порождающей экзотермический пик, который приводит к образованию циклопентадиена, начиная с DCPD, путем обратной реакции Дильса-Альдера и испарения циклопентадиена. Со своей стороны, катализаторы C827, IMes глюкозы и RF1 не позволяют поддерживать свойства прочности материала на сжатие, а их растворимость в мономерах не является оптимальной. Однако катализаторы по изобретению обладают механическими свойствами, очень похожими на свойства катализатора Grubbs II, и по меньшей мере частичной растворимостью в циклоолефинах, не требуя органического растворителя, при этом позволяя проводить контролируемую полимеризацию DCPD, что отражается на однородном внешнем виде полученных испытуемых образцов.

Пример 9: Примеры композиционных материалов

Стеклопластиковый композит (450 г/м²)

5 слоев фибролита (450 г/м²) размером 200 x 200 мм наносятся на алюминиевую пластину, покрытую пленкой из PTFE. Устанавливается установка для инфузионного формования методом вакуумного мешка. 60 г смеси DCPD/TCPD/5-этилиден-2-норборнена/Ethanox 4702 (94/6/10/2), содержащий CuCl (3,6 мг, 0,036 ммоль) и 5-винил-2-норборнен (0,6 г, 5 ммоль) смешивают в химическом стакане с 60 г смеси DCPD/TCPD/5-этилиден-2-норборнена/Ethanox 4702 (94/6/10/2), в которой растворены при 2% в минеральном масле 2,4 г суспензии бис-С6 катализатора (48 мг, 0,053 ммоль). Смесь впрыскивается в волокна. После полного впрыска волокон подача смолы прекращается, и установка остается под вакуумом до тех пор, пока не произойдет гелеобразование. Пластины вынимают из пресс-формы и нагревают при температуре 120°C в течение 1 часа. Получается однородная пластина, в которую включены стеклянные волокна.

Стеклопластиковый композит (280 г/м²)

8 слоев стекловолоконной тафты (280 г/м²) размером 200 x 200 мм наносятся на алюминиевую пластину, покрытую пленкой из PTFE. Устанавливается установка для инфузионного формования методом вакуумного мешка. 60 г смеси DCPD/TCPD/5-этилиден-2-норборнена/Ethanox 4702 (94/6/10/2), содержащий CuCl (3,6 мг, 0,036 ммоль) и 5-винил-2-норборнен (0,6 г, 5 ммоль) смешивают в химическом стакане с 60 г смеси DCPD/TCPD/5-этилиден-2-норборнена/Ethanox 4702 (94/6/10/2), в которой растворены при 2% в минеральном масле 2,4 г суспензии бис-С6 катализатора (48 мг, 0,053 ммоль). Смесь впрыскивается в волокна. После полного впрыска волокон подача смолы прекращается, и установка остается под вакуумом до тех пор, пока не произойдет гелеобразование. Пластины вынимают из пресс-формы и нагревают при температуре 120°C в течение 1 часа. Получается однородная пластина, в которую включены стеклянные волокна.

Композит из углеродного волокна

8 слоев тафты из углеродных волокон (160 г/м²) с размерами 230 x 150 мм нанесены на алюминиевую пластину, покрытую пленкой из PTFE. Устанавливается установка для инфузионного формования методом вакуумного мешка. 100 г смеси DCPD/5-этилиден-2-норборнен/ВНТ (100/10/2), содержащей CuCl (5 мг, 0,05 ммоль), смешивают в химическом стакане со 100 г смеси DCPD/5-этилиден-2-норборнен/ВНТ (100/10/2), в которой растворены при 2% в минеральном масле 3 г суспензии катализатора бис-С6 (60 мг, 0,067 ммоль). Смесь впрыскивается в волокна. После полного впрыска волокон подача смолы прекращается, и установка остается под вакуумом до тех пор, пока не произойдет гелеобразование. Пластины вынимают из пресс-формы и нагревают при температуре 120°C в течение 1 часа. Получается однородная пластина, в которую включены углеродные волокна.

Волокнистый композит UHMW-PE Spectra®

20 слоев волокнистой тафты UHMW-PE Spectra® (130 г/м²) с размерами 200 x 200

мм помещаются на алюминиевую пластину, покрытую пленкой из PTFE. Устанавливается установка для инфузионного формования методом вакуумного мешка. 300 г смеси DCPD/циклогексен/ВНТ/полистирол-блок-полибутадиен-блок-полистирол (100/2/2/5), содержащей CuCl (7,5 мг, 0,076 ммоль), смешивают в химическом стакане с 9 г суспензии катализатора бис-С6 (90 мг, 0,1 ммоль) при 1% в минеральном масле. Смесь впрыскивается в волокна. После полного впрыска волокон подача смолы прекращается, и установка остается под вакуумом до тех пор, пока не произойдет гелеобразование. Пластины вынимают из пресс-формы и нагревают при температуре 120°C в течение 1 часа. Получена однородная пластина, в которую включены волокна UHMW-PE Spectra[□].

Пример 10: Материалы, содержащие огнезащитные составы

Бромированные огнезащитные составы

А) В химическом стакане 50 г DCPD/5-этилиден-2-норборнена/ВНТ смеси (100/10/2), содержащий CuCl (3 мг, 0,03 ммоль) и 2,4,6-трис(2,4,6-трибромфенокси)-1,3,5-триазина (1 г, 0,937 ммоль) смешивают с 50 г DCPD/5-этилиден-2-норборнена/ВНТ смеси (100/10/2), в которых растворены при 2% в минеральном масле 2 г суспензии бис-С6 катализатора (40 мг, 0,044 ммоль). Смесь заливают в пресс-форму размером 150□150 мм, нагретую до 60°C. После полимеризации пластину извлекают из пресс-формы. Получена жесткая однородная пластина, содержащая бромированный огнезащитный состав.

В) В химическом стакане 50 г смеси DCPD/5-этилиден-2-норборнен/ВНТ (100/10/2), содержащей CuCl (3 мг, 0,03 ммоль) и 1,2-бис(2,3,4,5,6-пентабромфенил)этан (1 г, 1,03 ммоль), смешивают с 50 г смеси DCPD/5-этилиден-2-норборнен/ВНТ (100/10/2), в которых растворены при 2% в минеральном масле 2 г суспензии бис-С6 катализатора (40 мг, 0,044 ммоль). Смесь заливают в пресс-форму размером 150□150 мм, нагретую до 60°C. После полимеризации пластину извлекают из пресс-формы. Получена жесткая однородная пластина, содержащая бромированный огнезащитный состав.

Фосфорсодержащий огнезащитный состав

В химическом стакане 50 г смеси DCPD/5-этилиден-2-норборнен/ВНТ (100/10/2), содержащей CuCl (3 мг, 0,03 ммоль) и трифенилфосфат (1 г, 0,06 ммоль), смешивают с 50 г смеси DCPD/5-этилиден-2-норборнен/ВНТ (100/10/2), в которых растворены при 2% в минеральном масле 2 г суспензии катализатора бис-С6 (40 мг, 0,044 ммоль). Смесь заливают в пресс-форму размером 150 x 150 мм, нагретую до 60°C. После полимеризации пластину извлекают из пресс-формы. Получена жесткая гомогенная пластина, содержащая фосфорсодержащий огнезащитный состав.

Пример 11: Примеры полимеризации 2-норборнена и циклооктена

150 мг 2-норборнена растворяют в 0,5 мл DCM, а затем добавляют 3,6 мг бис-С6 в растворе в 1 мл DCM. Через 2 часа при комнатной температуре добавляют 2 капли этилвинилового эфира, а затем смесь заливают в метанол и извлекают 114 мг твердого вещества, т. е. выход 76%. ¹H ЯМР указывает, что это твердое вещество является ожидаемым полимером: ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) мономер: 1,05-1,81 (м, 6H), 2,80-2,45 (дм, 2H), 5,37-5,22 (дм, 2H).

150 мг циклооктена растворяют в 0,5 мл DCM, а затем добавляют 3,6 мг бис-С6 в растворе в 1 мл DCM. После перемешивания в течение 1,5 ч при комнатной температуре VOC оставляют испаряться и извлекают 135 мг однородного твердого вещества, т. е. выход 90%.

Для выполнения следующих примеров были использованы пять основных составов:

Состав А: 100 г этилиден норборнена и 20 г Ethanoх 4702 были добавлены к 1000 г DCPD, что привело после перемешивания в течение 5 минут к составу А.

Состав В: 100 г этилиден норборнена и 20 г ВНТ были добавлены к 1000 г DCPD, что привело после перемешивания в течение 5 минут к составу В.

Состав С: 20 г Ethanoх 4702 добавляют к 1000 г Ultrene 99-6, что привело после перемешивания в течение 5 минут к составу С.

Состав D: 20 г Ethanoх 4702 и 30 мг CuCl добавляли к 1000 г Ultrene 99-6, что привело после перемешивания к составу D.

Состав Е: 20 г циклогексена и 20 г ВНТ добавляли к 1000 г ДЦПД, что привело после перемешивания при комнатной температуре к составу Е.

Пример 12: Примеры активации с помощью меди

(Без меди): 50 л раствора бис-С6 в ДКМ (61,5 мг, 0,0684 ммоль в 0,3 мл ДКМ) добавляют к 30 мл состава В. Смесь помещают в химический стакан при комнатной температуре и гелеобразуют через 26 ч.

(С медью): 50 л раствора бис-С6 в ДКМ (61,5 мг, 0,0684 ммоль в 0,3 мл ДКМ) добавляют к 30 мл состава В. Затем добавляют 31,3 мг CuCl и диспергируют в смеси. После перемешивания в течение 2 минут при комнатной температуре раствор образует гель и через 3 минуты отмечается экзотермический эффект, приводящий к получению жесткого цилиндра после выпуска пресс-формы.

Пример 13: Примеры включения ароматизаторов

(Эвкалипт): 3 мг CuCl и 1,00 г эвкалипта были добавлены к 50 г состава А, в результате чего получается часть 1. 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль) добавляют к 48 г состава В и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем эти две композиции смешивают и вводят в пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. Через 5 минут из пресс-формы извлекают жесткую пластину, содержащую запах эвкалипта.

(Цитронеллал): 3 мг CuCl и 1,015 г цитронеллала были добавлены к 50 г состава А, в результате чего получается часть 1. 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль) добавляют к 48 г состава В и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем эти две композиции смешивают и вводят в пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. Через 5 минут из пресс-формы извлекают жесткую пластину, содержащую запах цитронеллы.

(Ванилин): 1,00 г ванилина и 48 г состава D добавляют к 50 г состава С. К этой смеси добавляют 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль)

и перемешивают смесь в течение 5 минут при комнатной температуре перед заливкой в алюминиевый сосуд, предварительно нагретый до 40°C. Через 5 минут из пресс-формы извлекают жесткий блок, содержащий запах ванили.

Пример 14: Примеры инкорпорации металлических порошков:

(Железный порошок): 3 мг CuCl и 5,0 г железного порошка были добавлены к 50 г состава А, в результате чего получается часть 1. 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль) добавляют к 48 г состава В и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем эти две композиции смешивают и вводят в пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. Через 5 минут из пресс-формы извлекают жесткую пластину, содержащую частицы.

(Медный порошок): 3 мг CuCl и 2,525 г медного порошка были добавлены к 50 г состава А, в результате чего получается часть 1. 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль) добавляют к 48 г состава В и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем эти две композиции смешивают и вводят в пресс-форму, предварительно нагретую до 60°C. Через 5 минут из пресс-формы извлекают жесткую пластину, содержащую дисперсию меди внутри нее.

(Порошок магния): 3 мг CuCl и 5,00 г порошка магния были добавлены к 50 г состава а, в результате чего получается часть 1. 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль) добавляют к 48 г состава В и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем оба состава смешивают, вводят в химический стакан и перемешивают в течение 5 минут. По истечении этого времени смесь полимеризуется и получается жесткий цилиндр, содержащий однородную дисперсию.

(Алюминиевый порошок): 10,0 г алюминиевого порошка было добавлено к 50 г состава С, что привело к составу 1. 2 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (40 мг, 44,5 моль) добавляют к 48 г состава В и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем оба состава смешивают, вводят в химический стакан и перемешивают в течение 5 минут. По истечении этого времени смесь полимеризуется и получается жесткий цилиндр, содержащий однородную дисперсию.

Пример 15: Примеры инкорпорации вспенивающей добавки

4.04 г Expancel (продается компанией Nouryon) было добавлено к 100 г состава С, что привело к составу 1. 4 г раствора катализатора бис-С6 в количестве 2 мас.% (80 мг, 89 моль) добавляют к 96 г состава D и перемешивают смесь в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем эти две композиции смешивают, и смесь заливают в пресс-форму размером 150×150 мм, нагретую до 40°C. После полимеризации пластину извлекают из пресс-формы. Получается жесткая однородная пластина.

Пример 16: Примеры включения эластомеров

(SBS): 120 мг смеси катализатора моно/бис-С6 (45/55) в 250 л DCM добавляют к 600 г состава, содержащего смесь DCPD/Cyclo/BHT/SBS (100/2/2/5). Все это перемешивают в течение 5 минут, а затем заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 50°C. Через 5 минут получается непрозрачный жесткий материал.

(Septon 4055): 24 г (2,5 мас.ч.) Septon 4055 и 90 мг CuCl добавляют к 586 г рецептуры E. Все перемешивают механически, а затем при перемешивании добавляют 12 г бис-С6 при 1 мас.% (120 мг, 133 моль) и помещают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

(Vistalon 8800): 90 мг CuCl и 15 г Vistalon 8800 добавляют к 600 г состава E. Все перемешивают механически, а затем при перемешивании добавляют 12 г бис-С6 при 1 мас.% (120 мг, 133 моль) и помещают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

(Kraton FG1901 GT): 37,46 г Kraton FG1901 GT, 6,4 мг CuCl и 63,6 мг PPh₃ добавляют к 389,1 г состава F. Все перемешивают механически и 3 г бис-С6 при 1 мас.% (30 мг, 33 моль) добавляют к 151,02 г этой композиции при перемешивании, а затем все заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

(Septon 2006): 8,0 Septon 2006 и 2,3 мг CuCl добавляют к 142,0 г состава E. Все перемешивают механически и при перемешивании добавляют 3 г бис-С6 при 1 мас.% (30 мг, 33 моль) и заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

(Septon V9461S): 6,6 г Septon V9461S и 2,3 мг CuCl добавляют к 143,4 г состава E. Все перемешивают механически и при перемешивании добавляют 3 г бис-С6 при 1 мас.% (30 мг, 33 моль) и заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

(Septon Q1250): 2,3 мг CuCl и 24 мг PPh₃ добавляют к 150,6 г состава G. Все перемешивают и добавляют 3 г бис-С6 при 1 мас.% (30 мг, 33 моль) при перемешивании, а затем все заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

(Kraton G1652 EU): 45 мг CuCl добавляют к 300 г состава H. Все перемешивают и 2,5 г бис-С6 при 1 мас.% (25 мг, 27,8 моль) добавляют к 125,31 г этой композиции при перемешивании, а затем все заливают в пресс-форму, предварительно нагретую до 40°C. Через 5 минут получают непрозрачный жесткий материал.

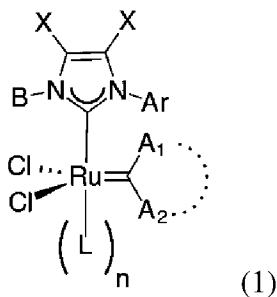
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ полимеризации циклоолефинов путем метатезиса с раскрытием кольца, включающий контакт по меньшей мере одного циклоолефина, необязательно функционализированного, с по меньшей мере одним катализатором метатезиса, выбранным из алкилиденных комплексов рутения, содержащих по меньшей мере один 1-арил-3-циклоалкил-имидазолин-2-илиденный лиганд, в эффективных условиях полимеризации указанного по меньшей мере одного циклоолефина.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный циклоолефин выбирают из мостиковых циклоалкенов, немостиковых циклоалкенов, их олигомеров и смесей.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что циклоолефин выбирают из циклопентадиена, его олигомеров и их смесей по меньшей мере с одним другим циклоолефином, выбранным из норборнена, норборнадиена, дикарбонового норборненового ангидрида, циклогексена, циклогептена, циклооктена, циклододецена и циклооктадиена, необязательно функционализированного.

4. Способ, по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что указанный комплекс рутения выбирают из соединений формулы (1).



где

X обозначает атом водорода или галогена или алкильную или арильную группу,

B обозначает циклоалкильную группу,

Ar представляет собой арильную группу, необязательно замещенную по меньшей мере одним заместителем, выбранным из атомов галогена, и, в частности, хлора или фтора, трифторметильных групп, нитрогрупп, алкильных, гетероалкильных или алкиламмониевых групп, и арильных групп, замещенных одной или несколькими алкильными группами,

L обозначает нейтральный лиганд,

A₁ представляет собой атом водорода,

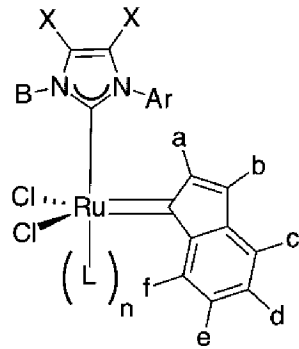
A₂ представляет собой алкильную или алкенильную группу, арильную группу или гетероарильную группу,

или же A₁ и A₂ вместе образуют карбоцикл, необязательно замещенный по меньшей мере одной группой, выбранной из алкильных, гетероалкильных и арильных групп,

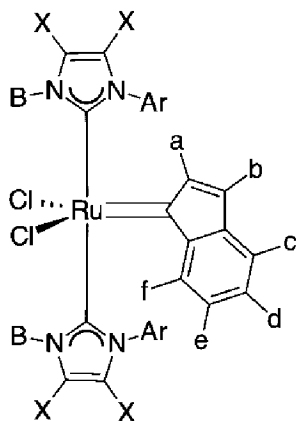
n имеет значение 1 или 2.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что указанный комплекс рутения выбирают

из соединений формулы (1a) или (1b)



(1a)



(1b)

в которых В представляет собой циклоалкильную группу; Ar представляет собой арильную группу, незамещенную или замещенную по меньшей мере одной группой, выбранной из атомов галогена и трифторметильных групп, нитрогрупп, алкильных, гетероалкильных, алкиламмониевых и арильных групп; группы X независимо выбираются из группы, состоящей из атома водорода, атома галогена, арильной группы и алкильной группы; L представляет собой незаряженный лиганд; a, b, c, d, e и f выбираются независимо друг от друга из группы, состоящей из атома водорода, алкильной группы, гетероалкильной группы и фенильной группы; n имеет значение 1 или 2.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что a, c, d, e и f представляют собой атом водорода, а b представляет собой фенильную группу.

7. Способ по пп. 5 или 6, отличающийся тем, что Ar выбирают из группы, состоящей из 2,4,6-триметилфенила, 2,6-диизопропилфенила, 2,4,6-трис(трифторметил)фенила, 2,4,6-трихлорфенила и гексафторфенила, предпочтительно Ar представляет собой 2,4,6-триметилфенил.

8. Способ по любому из пп. 5-7, отличающийся тем, что В выбирают из группы, состоящей из циклопентила, циклогексила, циклогептила, циклооктила, циклодецила, циклододецила и циклопентадецила, предпочтительно В представляет собой циклопентил или циклогексил, более предпочтительно В представляет собой циклогексил.

9. Способ по любому из пп. 5-8, отличающийся тем, что каждая группа X

представляет собой атом водорода.

10. Способ по любому из пп. 5-9, отличающийся тем, что L выбирают из пиридина, фосфина, который является тризамещенным группами, независимо выбранными из алкильных, циклоалкильных и арильных групп, фосфита, который является тризамещенным группами, независимо выбранными из алкильных, циклоалкильных и арильных групп, где B, Ag и X определены как указано в п. 4.

11. Способ по любому из пп. 5-10, отличающийся тем, что он осуществляется в присутствии комплекса формулы (1b), взятого отдельно или смешанного с комплексом формулы (1a), предпочтительно имеющим те же группы Ag, B и X, причем молярное отношение комплекса формулы (1a) к комплексу формулы (1b) преимущественно составляет от 99:1 до 1:99, предпочтительно от 5:95 до 95:5 и, еще лучше, от 30:70 до 70:30.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что он включает стадию активации комплекса формулы (1b) либо термически, путем нагревания до температуры в диапазоне от 40 до 120°C, либо путем добавления активатора в реакционную смесь, либо комбинацией этих способов активации.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что активатор выбирают из кислот Льюиса, в частности галогенидов меди(I) или алюминия, или соединений формулы ZnR_2 , SnR_2 , SnR_4 и SiR_4 , где группы R обозначают независимо друг от друга атом галогена или алкильную, циклоалкильную, алкенильную, фенильную или бензильную группы; кислоты Бренстеда, такие как органические или неорганические кислоты, в частности соляную кислоту, бромистоводородную кислоту, йодноватую кислоту, плавиковую кислоту, серную кислоту, азотную кислоту, йодную кислоту, сульфокислоты, такие как метансульфоновая кислота, моно- и поликарбоновые кислоты, а также кислые смолы.

14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что он осуществляется в присутствии одной или нескольких добавок или вспомогательных веществ, в частности органических и/или неорганических наполнителей, армирующих материалов, пластификаторов, пигментов и/или красителей, антиоксидантов, поверхностно-активных веществ или амфифильных полимеров, огнезащитных составов, УФ-поглотителей, светостабилизаторов, модификаторов ударной прочности, антистатиков, разделительных смазок, смазочных материалов, агентов, вызывающих набухание, фунгицидов и их смесей.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что наполнители выбирают из волокон, порошков, гранул, шариков, микросфер и частиц любой формы на основе стекла, оксидов металлов, карбидов металлов, нитридов металлов, керамики, летучей золы или другого термопластичного или термореактивного полимера или эластомера.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что волокна расположены в виде мата или ткани, и тем, что способ включает стадию, состоящую в пропитке волокон перед полимеризацией с использованием смеси указанного по меньшей мере одного циклоолефина с указанным по меньшей мере одним катализатором метатезиса.

17. Набор для осуществления способа по любому из пп. 1-16, отличающийся тем, что он содержит композицию, содержащую указанный по меньшей мере один катализатор в инкапсулированной форме, диспергированный в указанном по меньшей мере одном циклоолефине, или две отдельные композиции, одна из которых содержит указанный по меньшей мере один катализатор, а другая содержит указанный по меньшей мере один циклоолефин.

18. Применение катализатора, определенного в любом из пп. 1-16, для полимеризации по меньшей мере одного циклоолефина, необязательно функционализированного, путем метатезиса с раскрытием кольца.

По доверенности