

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Dezember 2020 (10.12.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/244772 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 4/42 (2006.01) C08F 110/10 (2006.01)
C08F 112/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/064901

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Juni 2019 (06.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hams-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: FRITZ-LANGHALS, Elke; Eichendorffstr. 40,
85521 Ottobrunn (DE).

(74) Anwalt: MAI, Marit et al.; Wacker Chemie AG, Hams-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYOLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a mixture containing (a) at least one hydridosilicon compound selected from (a1) a compound of the general formula (I), and/or (a2) a compound of the general formula (I'); and (b) at least one olefin selected from a compound of the general formula (II); and (c) at least one cationic compound of the general formula (III), the olefin being contained in molar excess relative to the Si-H groups contained in the hydridosilicon compound.

(57) Zusammenfassung: Mischung enthaltend (a) mindestens eine Hydridosiliciumverbindung, die ausgewählt ist aus (a1) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), und/oder (a2) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I'); und (b) mindestens ein Olefin, das ausgewählt ist aus einer Verbindung der allgemeinen Formel (II); und (c) mindestens eine kationische Verbindung der allgemeinen Formel (III), wobei das Olefin im molaren Überschuss bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen enthalten ist.



WO 2020/244772 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend mindestens eine
5 Hydridosiliciumverbindung, mindestens ein Olefin und
mindestens eine kationische Silicium(II)-Verbindung oder
mindestens eine kationische Germanium(II)-Verbindung, wobei
das Olefin im molaren Überschuss bezogen auf die in der
Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen enthalten
10 ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur
Herstellung von Polyolefinen, wobei die Bestandteile der
erfindungsgemäßen Mischung gemischt und zur Reaktion gebracht
werden.

15 Polyolefine und insbesondere Silyl-endterminierte Polyolefine
haben eine technische Bedeutung, z.B. für die
Endfunktionalisierung von Polyolefinen oder für die
Herstellung von Polyolefin-Siloxan-Blockcopolymeren.

20 Eine bekannte Strategie zur Herstellung Silyl-endterminierter
Polyolefine ist die anionische Polymerisation, bei der das
polymere anionische Kettenende mit einem Chlorsilan unter
Abspaltung von Chlorid umgesetzt wird. Dieses Verfahren wird
beispielsweise in Macromolecules 2005, 38, 7895 oder in
25 Polymer Preprints 2007, 48, 192 beschrieben. Anionische
Polymerisationsverfahren sind jedoch technisch aufwändig und
auf einige wenige Typen von Olefinen, z.B. Olefine mit
aromatischen Resten wie z.B. Styrol beschränkt, dies stellt
einen erheblichen Nachteil dar.

30

Gemäß EP 0887358 A1 können Silyl-endterminierte Polyolefine
außerdem unter Einsatz von Silylkationen R_3Si^+ als Initiatoren
in einer kationischen Polymerisation hergestellt werden. Die
Silylkationen werden dabei in einer 1:1-Umsetzung von Silanen

und einem Trityliumsalz hergestellt. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass Silylkationen hochreaktive Verbindungen darstellen, die nur begrenzt lagerfähig sind. Außerdem können mit dem beschriebenen Verfahren keine Siloxanylgruppierungen an Polyolefine angebunden werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass es sich hierbei nicht um ein katalytisches Verfahren handelt.

Ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Silyl-
endterminierten Polyolefinen ist in der EP 0739910
beschrieben, bei welchem Ethylen oder ein Gemisch aus Ethylen und einem α -Olefin mit einem Hydridosilan in Gegenwart eines Metallocenkatalysators oder eines Metallocenkatalysators in Kombination mit einem Cokatalysator umgesetzt wird, wobei der
Metallocenkatalysator ein Metall der 3. Hauptgruppe, 4. Hauptgruppe oder der Lanthanoide, wie Samarium, enthält. Aufgrund des hohen Preises dieser Metallocenkatalysatoren, insbesondere von Samariumverbindungen, und deren mangelnder Verfügbarkeit ist dieses Verfahren jedoch unwirtschaftlich. Auf diese Weise sind zudem ausschließlich Polyethylene oder Copolymere mit Ethylen erhältlich.

In der WO 2017/174290 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Olefin mit einer Hydridosiliciumverbindung in Gegenwart einer kationischen Silicium(II)-Verbindung als Katalysator umgesetzt wird. Hierbei wird jedoch nur das monomere hydrosilylierte Produkt erhalten. Es gibt keine Hinweise auf die Bildung von Polymeren, welche auf eine mehrmalige Olefinaddition zurückzuführen sind. Das molare Verhältnis von Olefin zu Hydridosiliciumverbindung kann mindestens 1:100 und höchstens 100:1 betragen. In den Beispielen werden jedoch lediglich äquimolare Verhältnisse eingesetzt.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bei der Umsetzung einer Hydridosiliciumverbindung mit einem Olefin in Gegenwart einer kationischen Silicium(II)-Verbindung oder einer kationischen Germanium(II)-Verbindung beim Einsatz eines molaren Überschusses an Olefin eine Polymerisation erfolgt, bei welcher sich Polyolefine bilden.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mischung enthaltend

(a) mindestens eine Hydridosiliciumverbindung, die ausgewählt ist aus

(a1) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



15

worin die Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und $\mathbf{R^3}$ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Halogen, (iii) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest, und

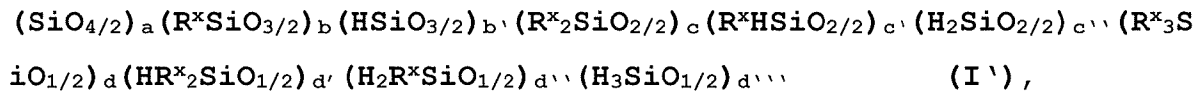
(iv) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei zwei der Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und $\mathbf{R^3}$ auch miteinander einen monocyclischen oder polycyclischen, unsubstituierten oder substituierten, gesättigten oder aromatischen $\mathbf{C_2-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest bilden können, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen, $-\mathbf{C\equiv N}$, $-\mathbf{OR^z}$, $-\mathbf{SR^z}$, $-\mathbf{NR^z_2}$, $-\mathbf{PR^z_2}$, $-\mathbf{O-CO-R^z}$, $-\mathbf{NH-CO-R^z}$, $-\mathbf{O-CO-OR^z}$ oder $-\mathbf{COOR^z}$ ersetzt sein, eine $\mathbf{CH_2}$ -Gruppe kann durch $-\mathbf{O}-$, $-\mathbf{S}-$ oder $-\mathbf{NR^z}-$ ersetzt sein, und ein C-Atom kann durch ein Si-Atom ersetzt sein, worin $\mathbf{R^z}$ jeweils unabhängig voneinander

20
25
30

ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylrest, und C₆-C₁₄-Arylrest; und/oder

(a2) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I')

5



worin die Reste **R*** unabhängig voneinander ausgewählt werden aus
 10 der Gruppe bestehend aus (i) Halogen, (ii) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, und (iii) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert jeweils meint,
 15 dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen ersetzt sein, eine CH₂-Gruppe kann durch - O - oder - NR^z - ersetzt sein, worin **R^z** jeweils unabhängig voneinander
 20 ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylrest, und C₆-C₁₄-Arylrest;

und worin die Indices **a, b, b', c, c', c'', d, d', d'', d'''** die Anzahl der jeweiligen Siloxaneinheit in der Verbindung angeben und unabhängig voneinander eine ganze Zahl im Bereich
 25 von 0 bis 100.000 bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe aus **a, b, b', c, c', c'', d, d', d'', d'''** zusammen mindestens den Wert 2 annimmt und wenigstens einer der Indices **b', c', c'', d', d''** oder **d'''** ungleich 0 ist; und

30 (b) mindestens ein Olefin, das ausgewählt ist aus einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



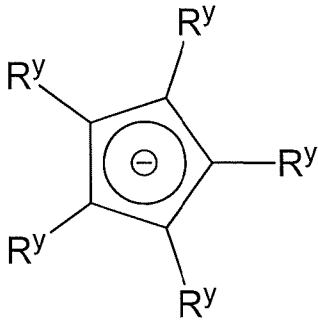
worin die Reste R^4 , R^5 , R^6 , und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) $-C\equiv N$, (iii) Organosiliciumrest mit 1 - 100.000 Siliciumatomen, (iv) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (v) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei zwei der Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 auch miteinander einen monocyclischen oder polycyclischen, unsubstituierten oder substituierten C_2 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bilden können, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen, $-C\equiv N$, $-OR^z$, $-SR^z$, $-NR^z_2$, $-PR^z_2$, $-O-CO-R^z$, $-NH-CO-R^z$, $-O-CO-OR^z$, $-COOR^z$ oder $-[O-(CH_2)_n]_o-(CH(O)CH_2)$ mit $n = 1 - 6$ und $o = 1 - 100$ ersetzt sein, eine CH_2 -Gruppe kann durch $-O-$, $-S-$ oder $-NR^z-$ ersetzt sein, und ein C-Atom kann durch ein Si-Atom ersetzt sein, worin R^z jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, und C_2 - C_6 -Alkenyl;

(c) mindestens eine kationische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



worin M ausgewählt ist aus Germanium oder Silicium, und Cp ein π -gebundener Cyclopentadienylrest der allgemeinen Formel

(IIIa) ist



(IIIa),

worin die Reste **R^y** unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Triorganosilylrest der Formel
 5 - **SiR^b₃**, worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, (ii) Wasserstoff, (iii) unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei auch jeweils zwei Reste **R^y** miteinander
 10 einen monocyclischen oder polycyclischen C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bilden können, und wobei substituiert jeweils meint, dass im Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest auch mindestens ein C-Atom durch ein Si-Atom ersetzt sein kann,
X^{a-} ein **a** wertiges Anion bedeutet und
 15 **a** die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann;
 wobei das Olefin im molaren Überschuss bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen enthalten ist.

20 Hydridosiliciumverbindung

In der erfindungsgemäßen Mischung ist mindestens eine Hydridosiliciumverbindung enthalten, womit auch Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (**I**) und/oder Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (**I'**) umfasst sind.

25

Bevorzugt werden in der allgemeinen Formel (**I**) die Reste **R¹**, **R²** und **R³** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe

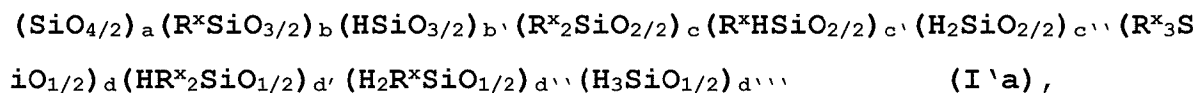
bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Chlor, (iii) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert dieselbe Bedeutung wie zuvor hat; und bevorzugt werden in der allgemeinen Formel (I') die Reste **R^x** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlor, C₁-C₆-Alkylrest, Phenyl, und C₁-C₆-Alkoxyrest, und die Indices **a**, **b**, **b'**, **c**, **c'**, **c''**, **d**, **d'**, **d''**, **d'''** werden unabhängig voneinander ausgewählt aus einer ganzen Zahl im Bereich von 0 bis 1.000.

Besonders bevorzugt werden in der allgemeinen Formel (I) die Reste **R¹**, **R²** und **R³** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Chlor, (iii) C₁-C₆-Alkylrest, (iv) Phenyl, und (v) C₁-C₆-Alkoxyrest; und besonders bevorzugt werden in der allgemeinen Formel (I') die Reste **R^x** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, n-Propyl, n-Propoxy, und Phenyl, und die Indices **a**, **b**, **b'**, **c**, **c'**, **c''**, **d**, **d'**, **d''**, **d'''** werden unabhängig voneinander ausgewählt aus einer ganzen Zahl im Bereich von 0 bis 1.000.

Ganz besonders bevorzugt werden in der allgemeinen Formel (I) die Reste **R¹**, **R²** und **R³** und in der allgemeinen Formel (I') die Reste **R^x** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, n-Propyl, n-Propoxy, und Phenyl, und die Indices **a**, **b**, **b'**, **c**, **c'**, **c''**, **d**, **d'**, **d''**, **d'''** werden bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt aus einer ganzen Zahl im Bereich von 0 bis 1.000.

Eine Mischung von Verbindungen der Formel (I') liegt insbesondere bei Polysiloxanen vor. Der Einfachheit halber werden für Polysiloxane jedoch nicht die einzelnen Verbindungen der Mischung angegeben, sondern es wird eine der Formel (I')

5 ähnliche mittlere Formel (I'a) angegeben:



10 worin die Reste R^* dieselbe Bedeutung wie in Formel (I') haben, die Indices \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{b}' , \mathbf{c} , \mathbf{c}' , \mathbf{c}'' , \mathbf{d} , \mathbf{d}' , \mathbf{d}'' , \mathbf{d}''' jedoch unabhängig voneinander eine Zahl im Bereich von 0 bis 100.000 bedeuten und den mittleren Gehalt der jeweiligen Siloxaneinheit in der Mischung angeben. Bevorzugt werden solche

15 Mischungen der mittleren Formel (I'a), worin die Indices \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{b}' , \mathbf{c} , \mathbf{c}' , \mathbf{c}'' , \mathbf{d} , \mathbf{d}' , \mathbf{d}'' , \mathbf{d}''' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einer Zahl im Bereich von 0 bis 20.000.

Beispiele für Hydridosiliciumverbindungen der allgemeinen

20 Formel (I) sind die folgenden Silane (Ph = Phenyl, Me = Methyl, Et = Ethyl):

Me_3SiH , Et_3SiH , Me_2PhSiH , MePh_2SiH , PhCl_2SiH , Me_2ClSiH , Et_2ClSiH , MeCl_2SiH , Cl_3SiH , Cl_2SiH_2 , $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiH}$, $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}$, $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, $\text{Me}_2(\text{EtO})\text{SiH}$, $\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiH}$, $(\text{EtO})_3\text{SiH}$.

25

Beispiele für Hydridosiliciumverbindungen der allgemeinen

Formel (I') sind die folgenden Siloxane und Polysiloxane:

$\text{HSiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{H}$, $\text{Me}_3\text{Si-O-SiHMe-O-SiMe}_3$,

$\text{H-SiMe}_2\text{-(O-SiMe}_2\text{)}_m\text{-O-SiMe}_2\text{-H}$ mit $m = 1$ bis 20000,

30 $\text{Me}_3\text{Si-O-(SiMe}_2\text{-O)}_n\text{(SiHMe-O)}_o\text{-SiMe}_3$ mit $n = 1$ bis 20000 und $o = 1$ bis 20000.

Olefin

In der erfindungsgemäßen Mischung ist mindestens ein Olefin enthalten, womit auch Mischungen von Olefinen der allgemeinen Formel (II) umfasst sind.

5

Bevorzugt werden in der Formel (II) die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) $-C\equiv N$, (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, (iv)

10

unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen, $-C\equiv N$, C_1 - C_6 -Alkoxy oder $[O-(CH_2)_n]_o-(CH(O)CH_2)$ mit $n = 1 - 3$ und $o = 1 - 20$ ersetzt sein.

15

Beispiele für Olefine sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isopren, 1,5-Hexadien, Cyclohexen, Dodecen, Cyclohepten, Norbornen, Norbornadien, Inden, Cyclooctadien, Styrol, α -Methylstyrol, 1,1-Diphenylethen, cis-Stilben, trans-Stilben, 1,4-Divinylbenzol, Allylbenzol, Allylchlorid, Allylamin, Dimethylallylamin, Acrylnitril, Allylglycidylether, Vinylacetat.

25

Besonders bevorzugt bedeuten in Formel (II) die Reste R^4 und R^5 Wasserstoff, und die Reste R^6 und R^7 werden ausgewählt wie zuvor.

30

Ganz besonders bevorzugt bedeuten in Formel (II) die Reste R^4 und R^5 Wasserstoff, und die Reste R^6 und R^7 werden unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i)

Wasserstoff, (ii) - $C\equiv N$, und (iii) unsubstituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest.

Kationische Verbindung

5 In Formel (III) wird **M** ausgewählt aus Germanium und Silicium, wobei Silicium besonders bevorzugt ist.

Beispiele für Reste **R^y** in Formel (III) sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-,
10 iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, sec-Pentyl, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,4,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-
15 Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Hexadecylreste, wie der n-Hexadecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthracen- und Phenanthrenrest;
20 Alkarylreste, wie der o-, m- und p-Tolyl-, Xyl-yl-, Mesitylenyl- und o-, m- und p-Ethylphenylrest; Alkarylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest; und Alkylsilylreste wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Tripropylsilyl, Dimethylethylsilyl, Dimethyl-tert-butylsilyl und Diethylmethylsilylrest.
25

Bevorzugt werden in Formel (III) die Reste **R^y** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) C_1 - C_3 -Alkylrest, (ii) Wasserstoff und (iii) Triorganosilylrest der
30 Formel - SiR^b_3 , worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten. Besonders bevorzugt werden die Reste **R^y** unabhängig voneinander ausgewählt aus Methylrest und Tri-

methylsilylrest. Ganz besonders bevorzugt sind alle Reste R^y ein Methylrest.

Der Index a in Formel (III) ist bevorzugt 1, sodass X^- ein einwertiges Anion bedeutet.

Beispiele für Anionen X^- sind:

Halogenide;

Chlorat ClO_4^- ;

10 Tetrachlorometallate $[MCl_4]^-$ mit $M = Al, Ga$;

Tetrafluoroborate $[BF_4]^-$;

Trichlorometallate $[MCl_3]^-$ mit $M = Sn, Ge$;

Hexafluorometallate $[MF_6]^-$ mit $M = As, Sb, Ir, Pt$; Perfluoroantimonate $[Sb_2F_{11}]^-$, $[Sb_3F_{16}]^-$ und $[Sb_4F_{21}]^-$;

15 Triflat (= Trifluoromethansulfonat) $[OSO_2CF_3]^-$;

Tetrakis(trifluormethyl)borat $[B(CF_3)_4]^-$;

Tetrakis(pentafluorophenyl)metallate $[M(C_6F_5)_4]^-$ mit $M = Al, Ga$;

Tetrakis(pentachlorophenyl)borat $[B(C_6Cl_5)_4]^-$;

Tetrakis[(2,4,6-trifluoromethyl(phenyl))]borat $\{B[C_6H_2(CF_3)_3]\}^-$;

20 [Bis[tris(pentafluorophenyl)]hydroxid $\{HO[B(C_6F_5)_3]_2\}^-$;

Cluso-Carborate $[CHB_{11}H_5Cl_6]^-$, $[CHB_{11}H_5Br_6]^-$, $[CHB_{11}(CH_3)_5Br_6]^-$,

$[CHB_{11}F_{11}]^-$, $[C(Et)B_{11}F_{11}]^-$, $[CB_{11}(CF_3)_{12}]^-$ und $B_{12}Cl_{11}N(CH_3)_3^-$;

Tetra(perfluoroalkoxy)aluminate $[Al(OR^{PF})_4]^-$ mit $R^{PF} =$ unabhängig voneinander perfluorierter C_1 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest;

25 Tris(perfluoroalkoxy)fluoroaluminate $[FAl(OR^{PF})_3]^-$ mit $R^{PF} =$ unabhängig voneinander perfluorierter C_1 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest;

Hexakis(oxy-pentafluorotellur)antimonat $[Sb(OTeF_5)_6]^-$;

Borate und Aluminate der Formeln $[B(R^a)_4]^-$ und $[Al(R^a)_4]^-$, worin

30 die Reste R^a jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aromatischer C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest, bei dem mindestens ein Wasserstoffatom unabhängig voneinander durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fluor, (ii)

perfluorierter C₁-C₆-Alkylrest, und (iii) Triorganosilylrest der Formel - **SiR^b₃**, worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkylrest bedeuten, substituiert ist.

5 Bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen **X⁻** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln [**B(R^a)₄**]⁻ und [**Al(R^a)₄**]⁻, worin die Reste **R^a** jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aromatischer C₆-C₁₄-Kohlenwasserstoffrest, bei dem mindestens ein Wasserstoffatom unabhängig
10 voneinander durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fluor, (ii) perfluorierter C₁-C₆-Alkylrest, und (iii) Triorganosilylrest der Formel - **SiR^b₃**, worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkylrest bedeuten, substituiert ist.

15 Beispiele für Reste **R^a** sind m-Difluorphenylrest, 2,2,4,4-Tetrafluorphenylrest, perfluorierter 1-Naphthylrest, perfluorierter 2-Naphthylrest, Perfluorbiphenylrest, - C₆F₅, - C₆H₃(m-CF₃)₂, - C₆H₄(p-CF₃), - C₆H₂(2,4,6-CF₃)₃, - C₆F₃(m-SiMe₃)₂, - C₆F₄(p-SiMe₃), - C₆F₄(p-SiMe₂t-butyl).

20 Besonders bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen **X⁻** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel [**B(R^a)₄**]⁻, worin die Reste **R^a** unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aromatischer C₆-C₁₄-Kohlenwasserstoffrest,
25 bei dem alle Wasserstoffatome unabhängig voneinander durch einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fluor und (ii) Triorganosilylrest der Formel - **SiR^b₃**, worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkylrest bedeuten, substituiert sind.

30 Ganz besonders bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen **X⁻** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel [**B(R^a)₄**]⁻, worin die Reste **R^a** unabhängig voneinander aus-

gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus - C_6F_5 , perfluorierter 1- und 2-Naphthylrest, - $C_6F_3(SiR^b)_2$ und - $C_6F_4(SiR^b)_3$, worin die Reste R^b jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten.

5

Am meisten bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen X^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(C_6F_4(4-TBS))_4]^-$ mit TBS = $SiMe_2tert$ -Butyl, $[B(2-NaphF)_4]^-$ mit 2-NaphF = perfluorierter 2-Naphthylrest und $[B(C_6F_5)_3(2-NaphF)]^-$ mit 2-NaphF = perfluorierter 2-Naphthylrest.

10

Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche, in denen alle Reste R^y Methyl bedeuten und die Anionen X^- ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln $[B(R^a)_4]^-$, worin die Reste R^a unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aromatischer C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest, bei dem mindestens ein Wasserstoffatom unabhängig voneinander durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fluor, (ii) perfluorierter C_1 - C_6 -Alkylrest, und (iii) Triorganosilylrest der Formel - SiR^b_3 , worin die Reste R^b unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten, substituiert ist.

15

20

Besonders bevorzugt werden kationische Verbindungen der Formel (III) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $Cp^*M^+ B(C_6F_5)_4^-$; $Cp^*M^+ B[C_6F_4(4-TBS)]_4^-$, mit TBS = $SiMe_2tert$ -Butyl; $Cp^*M^+ B(2-NaphF)_4^-$, mit 2-NaphF = perfluorierter 2-Naphthylrest; und $Cp^*M^+ B[(C_6F_5)_3(2-NaphF)]^-$, mit 2-NaphF = perfluorierter 2-Naphthylrest, wobei M ausgewählt ist aus Germanium und Silicium, wobei Silicium besonders bevorzugt ist.

25

30

Die erfindungsgemäße Mischung kann beliebige weitere Verbindungen wie z.B. Prozesshilfsstoffe, z.B. Emulgatoren, Füll-

stoffe, z.B. hochdisperse Kieselsäure oder Quarz, Stabilisatoren, z.B. Radikalinhibitoren, Pigmente, z.B. Farbstoffe oder Weißpigmente, z.B. Kreide oder Titandioxid enthalten.

Bevorzugt liegen die Mengen der weiteren Verbindungen zwischen
5 0,1 Gew.-% und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.-%
und 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.-%
und 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der
Mischung.

10 Der molare Überschuss an Olefin bezogen auf die in der
Hydridosiliciumverbindung vorhandenen Si-H-Gruppen beträgt
üblicherweise mindestens das 10-fache und höchstens das
100.000-fache, bevorzugt mindestens das 50-fache und höchstens
100.000-fache, besonders bevorzugt mindestens das 100-fache
15 und höchstens das 100.000-fache. Besonders bevorzugt ist ein
molarer Überschuss an Olefin von größer als das 100-fache bis
höchstens das 100.000-fache, noch weiter bevorzugt ist ein
molarer Überschuss an Olefin von größer als das 100-fache bis
höchstens das 10.000-fache, am meisten bevorzugt beträgt der
20 molare Überschuss mindestens das 101-fache und höchstens das
2.000-fache.

Das molare Verhältnis zwischen der kationischen Verbindung der
Formel (**III**) und den in der Hydridosiliciumverbindung
25 vorhandenen Si-H-Gruppen liegt üblicherweise im Bereich von
1:10⁷ bis 1:1, bevorzugt im Bereich von 1:10⁶ bis 1:10,
besonders bevorzugt im Bereich von 1:10⁵ bis 1:500.

Als Lösemittel können bevorzugt aprotische Lösemittel, bei-
30 spielsweise Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan,
Cyclohexan oder Toluol, Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlor-
methan, Chloroform, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorethan, Ether
wie Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Anisol, Tetrahydro-

furan oder Dioxan, oder Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
5 Herstellung von Polyolefinen, wobei die Bestandteile der erfindungsgemäßen Mischung gemischt und zur Reaktion gebracht werden.

Die Bestandteile der Mischung können in beliebiger Reihenfolge
10 miteinander gemischt werden, wobei das Mischen in einer dem Fachmann bekannten Weise erfolgt. Beispielsweise können zunächst die Hydridosiliciumverbindung und das Olefin oder die Hydridosiliciumverbindung und die kationische Verbindung der Formel (III) oder das Olefin und die kationische Verbindung der Formel (III) gemischt werden, und dann die noch fehlende
15 Verbindung hinzugefügt werden.

Der Druck bei der Polymerisation kann vom Fachmann frei gewählt werden, sie kann unter Umgebungsdruck oder unter vermindertem oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

20 Der Druck liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bar bis 200 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bar bis 50 bar, ganz besonders bevorzugt wird die Polymerisation bei Umgebungsdruck durchgeführt. Sind jedoch an der Polymerisation Verbindungen beteiligt, die bei der Reaktionstemperatur
25 gasförmig vorliegen, erfolgt bevorzugt eine Umsetzung unter erhöhtem Druck, besonders bevorzugt bei dem Dampfdruck des Gesamtsystems.

Der Fachmann kann die Temperatur der Polymerisation frei
30 wählen. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von - 120 °C bis + 100 °C, bevorzugt im Bereich von - 80 °C bis + 25 °C, besonders bevorzugt im Bereich von - 80 °C bis 0°C.

Der Fachmann kann die Atmosphäre der Polymerisation frei wählen. Die Polymerisation kann z.B. unter Inertgas-, Luft-, Magerluft- oder Sauerstoffatmosphäre durchgeführt werden.

5

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyolefine und insbesondere Silyl-enderminierte Polyolefine aus den technisch kostengünstig und vielfältig verfügbaren Hydridosiliciumverbindungen und Olefinen in einem

10 katalytischen Verfahren einfach und wirtschaftlich hergestellt werden.

Beispiele

15 Analytik

Die relativen Molmassen wurden über GPC bestimmt. Es wurde hierfür eine Agilent OligoPore Säule mit einer Länge von 300 mm, einem Innendurchmesser von 7,5 mm und einer

Partikelgröße von 3 µm bei 35 °C verwendet mit RI-Detektor, 20 die Kalibrierung erfolgte mit Polydimethylsiloxan.

Der Gewichtsanteil an umgesetztem Olefin wurde ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der nach der Umsetzung noch vorhandenen olefinischen Protonen bestimmt.

25 Beispiel 1 - Umsetzung Styrol mit Dimethylchlorsilan

In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 11 mg (0,12 mmol) Dimethylchlorsilan in 436 mg Dichlormethan über ein Septum eingewogen. Zu dieser Lösung werden 0,21 mg (2,5 x 10⁻⁴ mmol, 0,21-mol %) Cp*Si⁺B(C₆F₅)₄⁻ in ca. 100 mg

30 Dichlormethan mittels einer Spritze gegeben und die Mischung auf - 55 °C gekühlt (molarer Überschuss: 17-fach). Innerhalb von ca. 20 Minuten werden 216 mg (2,07 mmol) Styrol in 450 mg Dichlormethan unter Rühren zugegeben und 30 Minuten bei

- 55 °C gerührt. Hierbei wird ein Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung beobachtet. Anschließend werden 3 Tropfen Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt. Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, dass das Styrol vollständig umgesetzt wurde, das Olefin ist nicht nachweisbar.

5 GPC-Analytik: $M_n = 26.600$, $M_w = 50.500$, $M_w/M_n = D = 1,9$.

Beispiel 2 - Umsetzung Styrol mit Dimethylchlorsilan

10 In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 13 mg (0,14 mmol) Dimethylchlorsilan in 436 mg Dichlormethan über ein Septum eingewogen. Zu dieser Lösung werden 0,2 mg ($2,4 \times 10^{-4}$ mmol, 0,17 mol-%) $Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4^-$ in ca. 100 mg Dichlormethan mittels einer Spritze gegeben und die Mischung

15 auf - 55 °C gekühlt. Innerhalb von ca. 20 Minuten werden 1,51 g (14,4 mmol) Styrol in 850 mg Dichlormethan unter Rühren zugegeben und die Mischung 30 Minuten bei - 55 °C gerührt (molarer Überschuss: 103-fach). Hierbei wird ein Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung beobachtet.

20 Anschließend werden 3 Tropfen Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt. Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, dass das Styrol zu 95 % umgesetzt wurde, 5 % Olefin wurden nachgewiesen.

GPC-Analytik: $M_n = 50.700$, $M_w = 89.000$, $M_w/M_n = D = 1,8$.

25

Beispiel 3 - Umsetzung Styrol mit Dimethylchlorsilan

In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 5,1 mg (0,054 mmol) Dimethylchlorsilan in 470 mg Dichlormethan über ein Septum eingewogen. Zu dieser Lösung werden 0,2 mg

30 ($2,4 \times 10^{-4}$ mmol, entspricht 0,44 mol-%) $Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4^-$ in ca. 100 mg Dichlormethan gelöst mittels einer Spritze gegeben und die Mischung auf - 75 °C gekühlt. Innerhalb von ca. 25 Minuten werden 208 mg (2,00 mmol) Styrol in 480 mg Dichlormethan unter

Rühren zugegeben und 30 Minuten bei - 75 °C gerührt (molarer Überschuss: 37-fach). Hierbei wird ein Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung beobachtet. Anschließend werden 3 Tropfen Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die

5 Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt. Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, dass das Styrol zu ca. 90 % umgesetzt wurde, ca. 10% Olefin wurden nachgewiesen.

GPC-Analytik: $M_n = 40.800$, $M_w = 44.450$, $M_w/M_n = D = 1,09$.

10 **Beispiel 4 - Umsetzung α -Methylstyrol mit Dimethylchlorsilan**

In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 5,0 mg (0,053 mmol) Dimethylchlorsilan über ein Septum eingewogen und mit 467 mg Dichlormethan versetzt. Zu dieser Lösung werden 0,2 mg ($2,4 \times 10^{-4}$ mmol, entspricht 0,045 mol-%) $Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4^-$

15 in ca. 100 mg Dichlormethan gelöst mittels einer Spritze gegeben und die Mischung auf - 40 °C gekühlt. Innerhalb von ca. 20 Minuten werden 237 mg (2,00 mmol) α -Methylstyrol in 453 mg Dichlormethan unter Rühren zugegeben und 30 Minuten bei - 55 °C gerührt (molarer Überschuss: 38-fach). Hierbei wird

20 ein Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung beobachtet.

Anschließend werden 3 Tropfen Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt. Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, dass das α -Methylstyrol zu 90 % umgesetzt wurde, 10 % α -Methylstyrol wurden nachgewiesen.

25 GPC-Analytik: $M_n = 38.400$, $M_w = 53.000$, $M_w/M_n = D = 1,38$.

Beispiel 5 - Umsetzung Styrol mit Pentamethyldisiloxan

In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 52,0 mg (0,35 mmol) Pentamethyldisiloxan über ein Septum eingewogen

30 und mit ca. 500 mg Dichlormethan versetzt. Zu dieser Lösung werden 0,25 mg ($3,0 \times 10^{-4}$ mmol, entspricht 0,086 mol-%)

$Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4^-$ in 110 mg Dichlormethan gelöst mittels einer Spritze gegeben und die Mischung auf - 45 °C gekühlt.

Innerhalb von ca. 10 Minuten werden 3,92 g (37,6 mmol) Styrol in 453 mg Dichlormethan unter Rühren zugegeben und 30 Minuten bei - 55 °C gerührt (molarer Überschuss: 107-fach). Hierbei wird ein starker Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung beobachtet. Anschließend werden 3 Tropfen Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt. Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, dass das Styrol vollständig umgesetzt wurde, Styrol war nicht mehr nachweisbar.

10 GPC-Analytik: $M_n = 56.700$, $M_w = 80.400$, $M_w/M_n = D = 1,42$.

Beispiel 6 - Umsetzung Styrol mit 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisisloxan

In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 16 mg (0,072 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisisloxan über ein Septum eingewogen und mit 750 mg Dichlormethan versetzt. Zu dieser Lösung werden 0,2 mg ($2,4 \times 10^{-4}$ mmol, entspricht 0,045 mol-%) $Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4^-$ in ca. 100 mg Dichlormethan gelöst mittels einer Spritze gegeben und die Mischung auf - 40 °C gekühlt. Innerhalb von ca. 10 Minuten werden 850 mg (8,16 mmol) Styrol in 160 mg Dichlormethan unter Rühren zugegeben und 30 Minuten bei - 55 °C gerührt (molarer Überschuss: 113-fach). Man lässt bei 0°C unter Rühren 23 Std. weiterreagieren. Anschließend werden 3 Tropfen Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt.

Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, dass das Styrol zu 94 % umgesetzt wurde, ca. 6 % Olefin wurden nachgewiesen.

GPC-Analytik: $M_n = 3.970$, $M_w = 12.300$, $M_w/M_n = D = 3,1$.

30

Beispiel 7 - Umsetzung Isobuten mit Dimethylchlorsilan

In einen 10 ml-Schlenkkolben werden unter Argon 18,0 mg (0,19 mmol) Dimethylchlorsilan über ein Septum eingewogen und

mit 2,5 g Dichlormethan versetzt. Zu dieser Lösung werden
0,3 mg ($3,6 \times 10^{-4}$ mmol, entspricht 0,065 mol-%) $\text{Cp}^*\text{Si}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
in 227 mg Dichlormethan gelöst mittels einer Spritze gegeben
und die Mischung auf 0°C gekühlt. Während 5 Std. wird bei 0°C
5 Isobuten eingeleitet, dabei erfolgt eine Gewichtszunahme des
Kolbens von ca. 1,2 g, dies entspricht 21 mmol Isobuten
(molarer Überschuss: 111-fach). Man lässt über Nacht auf
Umgebungstemperatur erwärmen. Anschließend werden 3 Tropfen
Pyridin in 2 ml Dichlormethan zugegeben und die
10 Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur erwärmt, wobei das
überschüssige Isobuten verdampft.

GPC-Analytik: $M_n = 4.120$, $M_w = 7.480$, $M_w/M_n = D = 1,81$.

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend

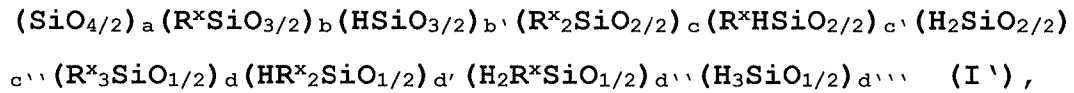
(a) mindestens eine Hydridosiliciumverbindung, die
ausgewählt ist aus

(a1) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



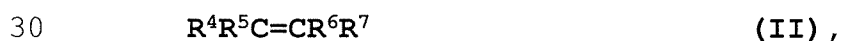
worin die Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und $\mathbf{R^3}$ unabhängig voneinander
ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i)
Wasserstoff, (ii) Halogen, (iii) unsubstituierter oder
substituierter, gesättigter oder aromatischer $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -Koh-
lenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder
substituierter, gesättigter oder aromatischer $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -
Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei zwei der Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und
 $\mathbf{R^3}$ auch miteinander einen monocyclischen oder polycycli-
schen, unsubstituierten oder substituierten, gesättigten
oder aromatischen $\mathbf{C_2-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest bilden
können, wobei substituiert jeweils meint, dass der
Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest un-
abhängig voneinander mindestens eine der folgenden Sub-
stitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch
Halogen, $-\mathbf{C\equiv N}$, $-\mathbf{OR^z}$, $-\mathbf{SR^z}$, $-\mathbf{NR^z_2}$, $-\mathbf{PR^z_2}$, $-\mathbf{O-CO-R^z}$,
 $-\mathbf{NH-CO-R^z}$, $-\mathbf{O-CO-OR^z}$ oder $-\mathbf{COOR^z}$ ersetzt sein, eine $\mathbf{CH_2}$ -
Gruppe kann durch $-\mathbf{O}-$, $-\mathbf{S}-$ oder $-\mathbf{NR^z}-$ ersetzt sein,
und ein C-Atom kann durch ein Si-Atom ersetzt sein, worin
 $\mathbf{R^z}$ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der
Gruppe bestehend aus Wasserstoff, $\mathbf{C_1-C_6}$ -Alkylrest, und $\mathbf{C_6-}$
 $\mathbf{C_{14}}$ -Arylrest; und/oder

(a2) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I')



worin die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt
 5 werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Halogen, (ii)
 unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder
 aromatischer C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (iii) un-
 substituierter oder substituierter, gesättigter oder
 aromatischer C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei
 10 substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff-
 oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander
 mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist:
 Ein Wasserstoffatom kann durch Halogen ersetzt sein, eine
 CH_2 -Gruppe kann durch $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^z-$ ersetzt sein,
 15 worin R^z jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird
 aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkylrest,
 und C_6 - C_{14} -Arylrest;
 und worin die Indices \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{b}' , \mathbf{c} , \mathbf{c}' , \mathbf{c}'' , \mathbf{d} , \mathbf{d}' , \mathbf{d}'' ,
 \mathbf{d}''' die Anzahl der jeweiligen Siloxaneinheit in der
 20 Verbindung angeben und unabhängig voneinander eine ganze
 Zahl im Bereich von 0 bis 100.000 bedeuten, mit der
 Maßgabe, dass die Summe aus \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{b}' , \mathbf{c} , \mathbf{c}' , \mathbf{c}'' , \mathbf{d} , \mathbf{d}' ,
 \mathbf{d}'' , \mathbf{d}''' zusammen mindestens den Wert 2 annimmt und
 wenigstens einer der Indices \mathbf{b}' , \mathbf{c}' , \mathbf{c}'' , \mathbf{d}' , \mathbf{d}'' oder
 25 \mathbf{d}''' ungleich 0 ist; und

(b) mindestens ein Olefin, das ausgewählt ist aus einer
 Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste \mathbf{R}^4 , \mathbf{R}^5 , \mathbf{R}^6 , und \mathbf{R}^7 unabhängig voneinander
 ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i)

Wasserstoff, (ii) - $C\equiv N$, (iii) Organosiliciumrest mit
 1 - 100.000 Siliciumatomen, (iv) unsubstituierter oder
 substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (v)
 5 unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -
 Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei zwei der Reste R^4 , R^5 , R^6
 und R^7 auch miteinander einen monocyclischen oder
 polycyclischen, unsubstituierten oder substituierten C_2 -
 C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bilden können, wobei
 substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff-
 10 oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander
 mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist:
 ein Wasserstoffatom kann durch Halogen, - $C\equiv N$, - OR^z ,
 - SR^z , - NR^z_2 , - PR^z_2 , - $O-CO-R^z$, - $NH-CO-R^z$, - $O-CO-OR^z$,
 - $COOR^z$ oder - $[O-(CH_2)_n]_o-(CH(O)CH_2)$ mit $n = 1 - 6$ und $o =$
 15 $1 - 100$ ersetzt sein, eine CH_2 -Gruppe kann durch - O -,
 - S - oder - NR^z - ersetzt sein, und ein C-Atom kann durch
 ein Si-Atom ersetzt sein, worin R^z jeweils unabhängig
 voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus
 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, und C_2 - C_6 -Alkenyl;

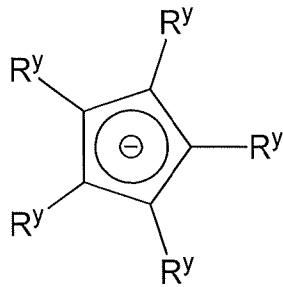
20

(c) mindestens eine kationische Verbindung der
 allgemeinen Formel (III)



25

worin M ausgewählt ist aus Germanium oder Silicium, und
 Cp ein π -gebundener Cyclopentadienylrest der allgemeinen
 Formel (IIIa) ist



(IIIa),

worin die Reste **R^y** unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i)

- 5 Triorganosilylrest der Formel - **SiR^b₃**, worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, (ii) Wasserstoff, (iii) unsubstituierter oder substituierter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei auch jeweils zwei Reste **R^y** mit-
- 10 einander einen monocyclischen oder polycyclischen C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bilden können, und wobei substituiert jeweils meint, dass im Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest auch mindestens ein C-Atom
- 15 durch ein Si-Atom ersetzt sein kann,

X^{a-} ein **a** wertiges Anion bedeutet und

a die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann;

wobei das Olefin im molaren Überschuss bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen

20 enthalten ist.

2. Mischung nach Anspruch 1, wobei in Formel (I) die Reste **R¹**, **R²** und **R³** unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Chlor, (iii)
- 25 unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder aromatischer C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei sub-

stituiert dieselbe Bedeutung wie zuvor hat; und bevorzugt werden in der allgemeinen Formel (I') die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlor, C_1 - C_6 -Alkylrest, Phenyl, und C_1 - C_6 -Alkoxyrest, und die Indices $a, b, b', c, c', c'', d, d', d'', d'''$ werden unabhängig voneinander ausgewählt aus einer ganzen Zahl im Bereich von 0 bis 1.000.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Formel (II) die Reste R^4, R^5, R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) $-C\equiv N$, (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, (iv) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen, $-C\equiv N$, C_1 - C_6 -Alkoxy oder $[O-(CH_2)_n]_o-(CH(O)CH_2)$ mit $n = 1 - 3$ und $o = 1 - 20$ ersetzt sein.
4. Mischung nach einem der Ansprüche 1-3, wobei in Formel (II) die Reste R^4 und R^5 Wasserstoff bedeuten.
5. Mischung nach Anspruch 4, wobei in Formel (II) die Reste R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) $-C\equiv N$, und (iii) unsubstituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest.
6. Mischung nach einem der Ansprüche 1-5, wobei in Formel (III) M Silicium ist.

7. Mischung nach einem der Ansprüche 1-6, wobei der molare Überschuss an Olefin bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen mindestens das 10-fache und höchstens das 100.000-fache beträgt.
- 5
8. Mischung nach einem der Ansprüche 1-7, wobei der molare Überschuss an Olefin bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen mindestens das 50-fache und höchstens das 100.000-fache beträgt.
- 10
9. Mischung nach einem der Ansprüche 1-8, wobei der molare Überschuss an Olefin bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen größer als das 100-fache und höchstens das 100.000-fache ist.
- 15
10. Mischung nach einem der Ansprüche 1-9, wobei der molare Überschuss an Olefin bezogen auf die in der Hydridosiliciumverbindung enthaltenen Si-H-Gruppen mindestens das 101-fache und höchstens das 2.000-fache beträgt.
- 20
11. Verfahren zur Herstellung von Silyl-endterminierten Polyolefinen, wobei die Bestandteile der Mischung nach einem der Ansprüche 1-10 gemischt und zur Reaktion gebracht werden.
- 25
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Temperatur in einem Bereich von - 120 °C bis + 100 °C liegt.
- 30
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Druck in einem Bereich von 0,1 bar bis 200 bar liegt.

14. Verwendung der kationischen Verbindung der Formel (**III**) zur Polymerisation von Olefinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/064901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 4/42</i> (2006.01)i; <i>C08F 112/08</i> (2006.01)i; <i>C08F 110/10</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017194100 A1 (WACKER CHEM AG) 16 November 2017 (2017-11-16) page 12, line 16 - line 24; example 6 page 9, line 20 - line 27	1-6,14
A	EP 0887358 A1 (DOW CORNING [GB]) 30 December 1998 (1998-12-30) cited in the application the whole document	1-14
A	TIEQI XU ET AL. "Silylium dual catalysis in living polymerization of methacrylates via In situ hydrosilylation of monomer" <i>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY</i> , US, Vol. 53, No. 16, 13 April 2015 (2015-04-13), pages 1895-1903 DOI: 10.1002/pola.27641 ISSN: 0887-624X, XP055360254 the whole document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2020		Date of mailing of the international search report 17 February 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Luka, Martin Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/EP2019/064901

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017194100	A1	16 November 2017	CN	109153695	A	04 January 2019
				EP	3455230	A1	20 March 2019
				JP	2019520322	A	18 July 2019
				KR	20180126598	A	27 November 2018
				US	2019152999	A1	23 May 2019
				WO	2017194100	A1	16 November 2017
<hr/>							
EP	0887358	A1	30 December 1998	EP	0887358	A1	30 December 1998
				JP	H1192561	A	06 April 1999
				KR	19990007266	A	25 January 1999
				US	6087461	A	11 July 2000
<hr/>							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F4/42 C08F112/08 C08F110/10
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2017/194100 A1 (WACKER CHEM AG) 16. November 2017 (2017-11-16) Seite 12, Zeile 16 - Zeile 24; Beispiel 6 Seite 9, Zeile 20 - Zeile 27 -----	1-6,14
A	EP 0 887 358 A1 (DOW CORNING [GB]) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-14
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Februar 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luka, Martin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>TIEQI XU ET AL: "Silylium dual catalysis in living polymerization of methacrylates via In situ hydrosilylation of monomer", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, Bd. 53, Nr. 16, 13. April 2015 (2015-04-13), Seiten 1895-1903, XP055360254, US ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.27641 das ganze Dokument -----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/064901

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2017194100	A1	16-11-2017	
		CN 109153695 A	04-01-2019
		EP 3455230 A1	20-03-2019
		JP 2019520322 A	18-07-2019
		KR 20180126598 A	27-11-2018
		US 2019152999 A1	23-05-2019
		WO 2017194100 A1	16-11-2017

EP 0887358	A1	30-12-1998	
		EP 0887358 A1	30-12-1998
		JP H1192561 A	06-04-1999
		KR 19990007266 A	25-01-1999
		US 6087461 A	11-07-2000
