

(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
15. April 2021 (15.04.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/069081 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/04 (2006.01) C08G 77/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/077613

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Oktober 2019 (11.10.2019)

(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). KNEISSL, Sotirios; Klara-Zieg-
ler-Bogen 7, 81739 München (DE). PIROUTEK, Phillip;
Johann-Fichte-Str. 2, 80805 München (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 SILOXANES FROM HYDRIDOSILICON COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILOXANEN AUS HYDRIDOSILICIUMVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing siloxanes, wherein (a) at least one hydridosilicon compound selected from (a1) compounds of general formula (I); and/or from (a2) compounds of general formula (I'); and (b) at least one carbonyl compound selected from (b1) compounds of general formula (II); and/or from (b2) compounds of general formula (II'); and (c) at least one cationic compound of general formula (III) are brought into contact and are reacted with one another.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Siloxanen, wobei (a) mindestens eine Hydridosiliciumverbindung, die ausgewählt ist aus (a1) Verbindungen der allgemeinen Formel (I); und/oder (a2) Verbindungen der allgemeinen Formel (I'); und (b) mindestens eine Carbonylverbindung, die ausgewählt ist aus (b1) Verbindungen der allgemeinen Formel (II); und/oder (b2) Verbindungen der allgemeinen Formel (II'); und (c) mindestens eine kationische Verbindung der allgemeinen Formel (III) in Kontakt gebracht und zur Reaktion gebracht werden.



WO 2021/069081 A1

Verfahren zur Herstellung von Siloxanen aus Hydridosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung
5 von Siloxanen aus Hydridosiliciumverbindungen und
Carbonylverbindungen in Gegenwart von kationischen
Silicium(II)-, Germanium(II)-, und/oder Zinn(II)-Verbindungen.

Die Herstellung von Siloxanen ist ein wichtiger Prozess in der
10 technischen Organosiliciumchemie. Die hydrolytische
Kondensation von Chlorsilanen ist hierfür großtechnisch
etabliert, jedoch erfordert die notwendige vollständige
Abtrennung und Rückführung des gebildeten Chlorwasserstoffs
einen erheblichen technischen Aufwand. Säurespuren können die
15 Stabilität der Produkte herabsetzen, und müssen daher zwingend
entfernt werden. Unter neutralen und aprotischen
Reaktionsbedingungen besteht diese Gefahr nicht.

Ein Verfahren, welches diesen Bedingungen gerecht wird, ist die
20 Piers-Rubinsztajn-Reaktion, bei der Hydridosiliciumverbindungen
mit Alkoxysilanen unter Bildung des entsprechenden Siloxans und
des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator
nach der Gleichung



umgesetzt werden.

Hydridosiliciumverbindungen (Si-H) bilden eine günstige
30 Rohstoffbasis, die großtechnisch in großer Strukturvielfalt zur
Verfügung steht. Bei den Alkoxysilanen (Si-OR) sind jedoch nur
solche mit den Alkylresten Methyl oder Ethyl technisch

verfügbar, dadurch werden bei der Piers-Rubinsztajn-Reaktion leichtentzündliche Gase wie Ethan oder Methan gebildet. Dieser Umstand stellt erhöhte Anforderungen an die Prozesssicherheit, verteuert den Prozess erheblich und kann das Verfahren
5 letztendlich unwirtschaftlich machen. Es besteht somit ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Siloxanen ausgehend von Hydridosiliciumverbindungen, welches diese Nachteile nicht aufweist.

10 Marks et al. (Catal. Sci. Technol. 2017, 7, 2165) beschreiben die Bildung von Ethern aus verschiedenen Carbonylverbindungen und Dimethylphenylsilan in Gegenwart eines geträgerten Dioxo-Molybdänkatalysators. Bei dieser Umsetzung wird $\text{PhMe}_2\text{Si-O-SiMe}_2\text{Ph}$ als Nebenprodukt gebildet, zudem werden geringe Mengen
15 an Alkohol gebildet. Die Umsetzung weiterer Hydridosiliciumverbindungen wird nicht gezeigt. Ketone reagieren deutlich langsamer als Aldehyde, die Reaktionstemperatur liegt bei 100 °C.

20 Hudnall et al. (Dalton Trans. 2016, 45, 11150) beschreiben die Bildung von Ethern aus Aldehyden und Triethylsilan in Gegenwart von 3-5 Mol-% einer kationischen Antimon-(V)-Verbindung, einem molaren Verhältnis von Aldehyd zu Triethylsilan von 1 : 3 und bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Ursprünglich wurde bei
25 der Umsetzung das Hydrosilylierungsprodukt erwartet. Es wird jedoch mit hoher Selektivität der Ether gebildet, Hexaethylidisiloxan wird nur als Nebenprodukt in geringen Mengen erhalten. Die Umsetzung von Ketonen wird nicht beschrieben. Von Nachteil sind die hohen Katalysatoranteile, die das Verfahren
30 unwirtschaftlich machen.

Es wurde nun im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, dass Siloxane aus Hydridosiliciumverbindungen und

Carbonylverbindungen in Gegenwart von kationischen Silicium(II)-, Germanium(II)- und/oder Zinn(II)-Verbindungen in einer selektiven und raschen Reaktion gebildet werden. Von Vorteil ist bei diesem Verfahren, dass eine große Vielfalt von Carbonylverbindungen technisch kostengünstig und in großer
5 Strukturvielfalt zur Verfügung steht. Im Allgemeinen entstehen bei der Umsetzung keine gasförmigen Produkte, dies vereinfacht den Prozess erheblich. Zudem wird das Siloxan in sehr guten Ausbeuten erhalten.

10

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Siloxanen, wobei

(a) mindestens eine Hydridosiliciumverbindung, die ausgewählt ist aus

15 (a1) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

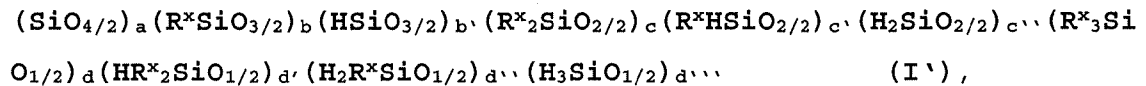


worin die Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und $\mathbf{R^3}$ unabhängig voneinander ausgewählt
20 werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Halogen, (iii) unsubstituierter oder substituierter $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei zwei der Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und $\mathbf{R^3}$ auch miteinander einen monocyclischen oder
25 polycyclischen, unsubstituierten oder substituierten $\mathbf{C_2-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest bilden können, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann
30 durch Halogen, $-\mathbf{CH(=O)}$, $-\mathbf{C\equiv N}$, $-\mathbf{OR^z}$, $-\mathbf{SR^z}$, $-\mathbf{NR^z_2}$, und $-\mathbf{PR^z_2}$ ersetzt sein, eine $\mathbf{CH_2}$ -Gruppe kann durch $-\mathbf{O-}$, $-\mathbf{S-}$ oder $-\mathbf{NR^z-}$ ersetzt sein, eine nicht direkt an Si gebundene $\mathbf{CH_2}$ -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\mathbf{C(=O)-}$ ersetzt sein, eine $\mathbf{CH_3}$ -Gruppe

kann durch eine Gruppierung $-\text{CH}(=\text{O})$ 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 C_1 - C_6 -Alkylrest und C_6 - C_{14} -Arylrest; und/oder

5

(a2) Verbindungen der allgemeinen Formel (I'),



10

worin die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Halogen, (ii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -

15

Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen oder $-\text{CH}(=\text{O})$ ersetzt sein, eine CH_2 -Gruppe kann durch $-\text{O}-$

20

oder $-\text{NR}^z-$ ersetzt sein, worin R^z jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 -Alkylrest und C_6 - C_{14} -Arylrest, eine nicht direkt an Si gebundene CH_2 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\text{C}(=\text{O})-$ ersetzt sein, und eine CH_3 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\text{CH}(=\text{O})$ ersetzt sein;

25

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 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

30

Wert 2 annimmt und wenigstens einer der Indices b', c', c'', d', d'' oder d''' ungleich 0 ist; und

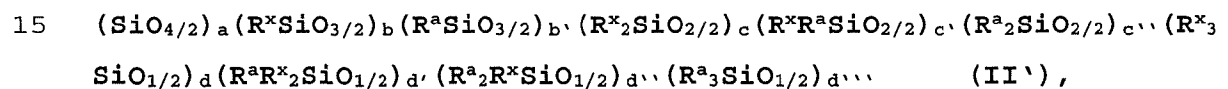
(b) mindestens eine Carbonylverbindung, die ausgewählt ist aus

(b1) Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



5 worin R^Y ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffoxyrest; und worin R^Z ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) 10 Wasserstoff und (ii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest; und/oder

(b2) Verbindungen der allgemeinen Formel (II')



worin die Reste R^a unabhängig voneinander einen substituierten C_2 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, wobei substituiert meint, 20 dass der Kohlenwasserstoffrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: eine nicht direkt an Si gebundene CH_2 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-C(=O)-$ oder $-O-C(=O)-$ ersetzt sein, ein Wasserstoffatom kann durch eine Gruppierung $-CH(=O)$ ersetzt 25 sein, und eine CH_3 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-CH(=O)$ ersetzt sein, optional kann der Kohlenwasserstoffrest folgende weitere Substitutionen aufweisen: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen ersetzt sein, eine CH_2 -Gruppe kann durch $-O-$ oder $-NR^z-$ ersetzt sein, worin R^z jeweils unabhängig voneinander 30 ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 -Alkylrest und C_6 - C_{14} -Arylrest; und worin die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Halogen, (ii) Wasserstoff,

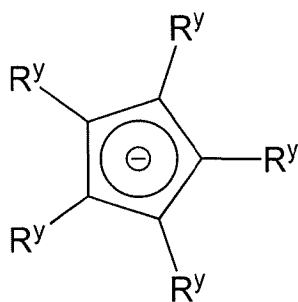
(iii) unsubstituierter oder substituierter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen 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 ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus 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 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

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



worin M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Germanium und Zinn, 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 -
 SiR^b_3 , worin die Reste R^b unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -
5 Kohlenwasserstoffrest bedeuten, (ii) Wasserstoff, (iii) unsub-
stituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest,
und (iv) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwas-
serstoffoxyrest, wobei auch jeweils zwei Reste R^y miteinander
10 einen monocyclischen oder polycyclischen C_2 - C_{20} -Kohlenwasser-
stoffrest 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
 a die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann;
15 in Kontakt gebracht und zur Reaktion gebracht werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden außerdem Ether als
weitere Reaktionsprodukte erhalten.

20 Es wird mindestens eine Hydridosiliciumverbindung eingesetzt,
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 R^1 , R^2
und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe
bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Chlor, (iii)
unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -
Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder
30 substituierter- C_1 - C_{12} -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 (i) Chlor,

(ii) C₁-C₆-Alkylrest, (iii) Phenyl, und (iv) 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.

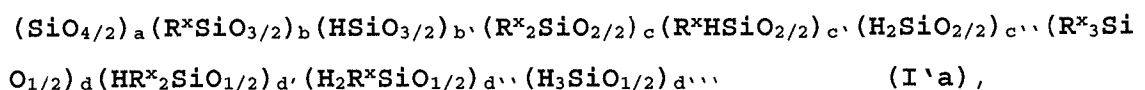
5

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
 10 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
 15 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
 20 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.

25

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')
 30 ähnliche mittlere Formel (I'a) angegeben:



worin die Reste R^x dieselbe Bedeutung wie in Formel (I') haben, die Indices $a, b, b', c, c', c'', d, d', d'', d'''$ 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 Mischungen der mittleren Formel (I'a) ausgewählt, worin die Indices $a, b, b', c, c', c'', d, d', d'', d'''$ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einer Zahl im Bereich von 0 bis 20.000.

10

Beispiele für Hydridosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind die folgenden Silane (Ph = Phenyl, Me = Methyl, Et = Ethyl):

Me₃SiH, Et₃SiH, Me₂PhSiH, MePh₂SiH, PhCl₂SiH, Me₂ClSiH, Et₂ClSiH,
 15 MeCl₂SiH, Cl₃SiH, Cl₂SiH₂, Me₂(MeO)SiH, Me(MeO)₂SiH, (MeO)₃SiH,
 Me₂(EtO)SiH, Me(EtO)₂SiH, (EtO)₃SiH,
 Me₂SiH₂, Et₂SiH₂, MePhSiH₂, Ph₂SiH₂, PhClSiH₂, MeClSiH₂, EtClSiH₂,
 Cl₂SiH₂, Me(MeO)SiH₂, (MeO)₂SiH₂, Me₂(EtO)SiH, (EtO)₂SiH₂ und
 PhSiH₃ und 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol.

20

Beispiele für Hydridosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I') sind die folgenden Siloxane und Polysiloxane:

HSiMe₂-O-SiMe₃, HSiMe₂-O-SiMe₂H, Me₃Si-O-SiHMe-O-SiMe₃,
 H-SiMe₂-(O-SiMe₂)_m-O-SiMe₂-H mit $m = 1$ bis 20.000,
 Me₃Si-O-(SiMe₂-O)_n(SiHMe-O)_o-SiMe₃ mit $n = 1$ bis 20.000 und $o = 1$
 25 bis 20.000.

30

Es wird mindestens eine Carbonylverbindung eingesetzt, womit auch Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und/oder Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (II') umfasst sind.

Bevorzugt werden in Formel (II) die Reste R^y ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) unsubstituierter C₁-

C₈-Kohlenwasserstoffrest und (iii) unsubstituierter C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, und die Reste R^z werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff und (ii) unsubstituierter C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest; und bevorzugt werden in Formel (II') die Reste R^a ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffresten und die Substituenten sind dieselben wie zuvor, und die Reste R^x werden ausgewählt aus (i) unsubstituierter C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest und (ii) unsubstituierter C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest.

Besonders bevorzugt werden in Formel (II) die Reste R^y ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) C₁-C₈-Alkylrest und (iii) C₁-C₈-Alkoxyrest, und die Reste R^z werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) C₁-C₈-Alkylrest und (iii) Phenylrest; und besonders bevorzugt werden in Formel (II') die Reste R^a ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffresten und die Substituenten sind dieselben wie zuvor, und die Reste R^x werden ausgewählt aus unsubstituierter C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest.

Es wird mindestens eine kationische Verbindung eingesetzt, wobei auch Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (III) umfasst sind.

In Formel (III) wird M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Germanium und Zinn, wobei Silicium und Germanium bevorzugt sind, und wobei Silicium besonders bevorzugt ist.

Beispiele für Reste R^y in Formel (IIIa) sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, 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;

5 Decylreste, wie der n-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-,

10 Anthracen- und Phenanthrenrest; 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-

15 tert-butylsilyl und Diethylmethylsilylrest.

Bevorzugt werden in Formel (IIIa) die Reste R^y unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) C_1 - C_3 -Alkylrest, (ii) Wasserstoff und (iii) Triorganosilylrest der

20 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, Wasserstoff und Trimethylsilylrest. Ganz besonders bevorzugt sind alle Reste R^y ein Methylrest.

25

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

Beispiele für Anionen X^- sind:

30 Halogenide;

Chlorat ClO_4^- ;Tetrachlorometallate $[MCl_4]^-$ mit $M = Al, Ga$;Tetrafluoroborate $[BF_4]^-$;

- Trichlorometallate $[\text{MCl}_3]^-$ mit $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$;
 Hexafluorometallate $[\text{MF}_6]^-$ mit $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Ir}, \text{Pt}$;
 Perfluoroantimonate $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ und $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$;
 Triflat (= Trifluoromethansulfonat) $[\text{OSO}_2\text{CF}_3]^-$;
 5 Tetrakis(trifluormethyl)borat $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$;
 Tetrakis(pentafluorophenyl)metallate $[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$;
 Tetrakis(pentachlorophenyl)borat $[\text{B}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^-$;
 Tetrakis[(2,4,6-trifluoromethyl(phenyl))]borat $\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3]\}^-$;
 Hydroxybis[tris(pentafluorophenyl)borat] $\{\text{HO}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$;
 10 *Closo*-Carborate $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, $[\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Br}_6]^-$,
 $[\text{CHB}_{11}\text{F}_{11}]^-$, $[\text{C}(\text{Et})\text{B}_{11}\text{F}_{11}]^-$, $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ und $\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3$;
 Tetra(perfluoroalkoxy)aluminate $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{PF}})_4]^-$ mit $\text{R}^{\text{PF}} =$ unabhängig
 voneinander perfluorierter C_1 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest;
 Tris(perfluoroalkoxy)fluoroaluminate $[\text{FAl}(\text{OR}^{\text{PF}})_3]^-$ mit $\text{R}^{\text{PF}} =$ un-
 15 abhängig voneinander perfluorierter C_1 - C_{14} -Kohlenwasserstoff-
 rest;
 Hexakis(oxy-pentafluorotellur)antimonat $[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$;
 Borate und Aluminate der Formeln $[\text{B}(\text{R}^{\text{a}})_4]^-$ und $[\text{Al}(\text{R}^{\text{a}})_4]^-$, worin
 die Reste R^{a} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden
 20 aus aromatischer C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest, bei dem min-
 destens 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 $-\text{SiR}^{\text{b}}_3$, worin die Reste R^{b} unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -
 25 Alkylrest bedeuten, substituiert ist.

Bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen X^- ausgewählt aus
 der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln $[\text{B}(\text{R}^{\text{a}})_4]^-$
 und $[\text{Al}(\text{R}^{\text{a}})_4]^-$, worin die Reste R^{a} jeweils unabhängig voneinan-
 30 der ausgewählt werden aus aromatischer C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoff-
 rest, bei dem mindestens ein Wasserstoffatom unabhängig
 voneinander durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe beste-
 hend 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.

Beispiele für Reste R^{a} sind m-Difluorphenylrest, 2,2,4,4-Tetrafluorphenylrest, perfluorierter 1-Naphthylrest, perfluorierter 2-Naphthylrest, Perfluorbiphenylrest, - C_6F_5 , - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{m-CF}_3)_2$, - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{p-CF}_3)$, - $\text{C}_6\text{H}_2(2,4,6\text{-CF}_3)_3$, - $\text{C}_6\text{F}_3(\text{m-SiMe}_3)_2$, - $\text{C}_6\text{F}_4(\text{p-SiMe}_3)$, - $\text{C}_6\text{F}_4(\text{p-SiMe}_2\text{t-butyl})$.

10 Besonders bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen X^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel $[\text{B}(\text{R}^{\text{a}})_4]^-$, worin die Reste R^{a} unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aromatischer C_6 - C_{14} -Kohlenwasserstoffrest, bei dem alle Wasserstoffatome unabhängig voneinander durch
15 einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fluor und (ii) Triorganosilylrest der Formel - SiR^{b}_3 , worin die Reste R^{b} unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten, substituiert sind.

20 Ganz besonders bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen X^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel $[\text{B}(\text{R}^{\text{a}})_4]^-$, worin die Reste R^{a} unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus - C_6F_5 , perfluorierter 1- und 2-Naphthylrest, - $\text{C}_6\text{F}_3(\text{SiR}^{\text{b}}_3)_2$ und - $\text{C}_6\text{F}_4(\text{SiR}^{\text{b}}_3)$,
25 worin die Reste R^{b} jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten.

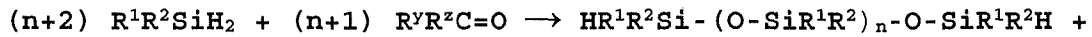
Am meisten bevorzugt werden in Formel (III) die Anionen X^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4(4\text{-TBS})_4]^-$ mit $\text{TBS} = \text{SiMe}_2\text{tert-Butyl}$, $[\text{B}(2\text{-NaphF})_4]^-$ mit $2\text{-NaphF} =$
30 perfluorierter 2-Naphthylrest und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(2\text{-NaphF})]^-$ mit $2\text{-NaphF} =$ perfluorierter 2-Naphthylrest.

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.

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 = $SiMe_2$ tert-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 der Gruppe bestehend aus Silicium und Germanium und Cp^* Pentamethylcyclopentadienyl bedeutet.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Verbindung der Formel (I) zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome auf, wobei die Reste R^1 und R^2 dieselbe Bedeutung haben wie zuvor: $R^1R^2SiH_2$.

In diesem Fall können bei der Umsetzung mit Carbonylverbindungen lineare Polysiloxane hergestellt werden (vgl. Reaktionsschema 1, gilt für Aldehyde und Ketone). Das gilt auch, wenn Verbindungen der Formel (I') mit zwei endständigen Si-H-Gruppierungen eingesetzt werden.



In einer weiteren besonderen Ausführungsform des
 5 erfindungsgemäßen Verfahrens werden Copolymere erhalten, wenn
 zwei oder mehrere verschiedene Verbindungen der Formel (I) mit
 jeweils zwei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen eingesetzt
 werden. Das gilt auch, wenn zwei oder mehr verschiedene
 Verbindungen der Formel (I') mit zwei endständigen Si-H-
 10 Gruppierungen eingesetzt werden.

Enthält die Verbindung der Formel (I) bzw. (I') mindestens drei
 Silicium-gebundene Wasserstoffe, so werden verzweigte oder
 vernetzte Siloxane gebildet.

15 In einer weiteren Ausführungsform enthält die Verbindung der
 Formel (I') mehrere Si-H Gruppierungen und mehrere
 Carbonylgruppierungen. Bei der Umsetzung werden dann ebenfalls
 vernetzte Siloxane erhalten.

20 Die Reaktanden und der Katalysator können in beliebiger
 Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden.
 Vorzugsweise bedeutet in Kontakt bringen, dass die Reaktanden
 und der Katalysator vermischt werden, wobei das Vermischen in
 einer dem Fachmann bekannten Weise erfolgt. Beispielsweise
 25 können die Verbindungen der Formel (I) bzw. (I') und (II) bzw.
 (II') miteinander vermischt werden und dann die Verbindung der
 Formel (III) zugegeben werden. Ebenso ist es möglich, zunächst
 die Verbindungen der Formel (I) bzw. (I') oder (II) bzw. (II')
 mit der Verbindung der Formel (III) zu mischen, und dann die
 30 noch fehlende Verbindung hinzuzufügen.

Das molare Verhältnis zwischen den vorhandenen direkt an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen und Carbonylgruppierungen liegt üblicherweise im Bereich von 1:100 bis 100:1, bevorzugt liegt das molare Verhältnis im Bereich von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt im Bereich 1:2 bis 2:1.

Der molare Anteil der Verbindung der Formel (III) bezogen auf die vorhandenen Si-H-Gruppierungen der Verbindung der Formel (I) bzw. (I') liegt bevorzugt im Bereich von 0,0001 mol-% bis 10 mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 mol-% bis 1 mol-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 mol-% bis 0,1 mol-%.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann ohne Lösemittel oder mit Zusatz eines oder mehrerer Lösemittel durchgeführt werden. Der Anteil des Lösemittels oder des Lösemittelgemisches beträgt bezogen auf die Verbindung der Formel (I) bzw. (I') bevorzugt mindestens 0,01 Gew.-% und höchstens die 1000-fache Gewichtsmenge, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und höchstens die 100-fache Gewichtsmenge, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% und höchstens die 10-fache Gewichtsmenge. Bevorzugt wird die Verbindung der Formel (III) vor der Umsetzung in einem Lösungsmittel gelöst.

Als Lösemittel können bevorzugt aprotische Lösemittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan oder Toluol, Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorethan, Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Anisol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, eingesetzt werden. Lösemittel oder Lösemittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120 °C bei 0,1 MPa sind bevorzugt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Lösemitteln um chlorierte und nicht chlorierte aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

5 Der Druck der Umsetzung kann vom Fachmann frei gewählt werden, sie kann unter Umgebungsdruck oder unter vermindertem oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Der Druck liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bar bis 100 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bar bis 10 bar, ganz
10 besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei Umgebungsdruck durchgeführt. Sind jedoch an der erfindungsgemäßen Reaktion Verbindungen **I** bzw. **II** beteiligt, die bei der Reaktionstemperatur gasförmig vorliegen, erfolgt bevorzugt eine Umsetzung unter erhöhtem Druck, besonders bevorzugt bei dem
15 Dampfdruck des Gesamtsystems.

Der Fachmann kann die Temperatur der Reaktion frei wählen. Sie erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von - 40 °C bis + 200 °C, besonders bevorzugt im Bereich von -10 °C bis
20 + 150 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von + 10 °C bis + 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise auch zur Entfernung geringer Anteile an Si-H-Gruppierungen eingesetzt
25 werden, die als labile und daher oftmals in Anwendungen störende Verunreinigungen in Produkten vorhanden sind, die über andere Prozesse hergestellt wurden, indem diese mit einer Verbindung der Formel (**II**) bzw. (**II'**) in Gegenwart einer Verbindung der Formel (**III**) umgesetzt werden. Die reaktiven Si-
30 H-Gruppierungen werden hierbei in inerte Si-O-Si-Gruppierungen umgewandelt.

BeispieleBeispiel 1: Umsetzung von Triethylsilan mit Hexanal

Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 1,3 mg

5 Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ (1,5 μmol, 0,059 mol-%) in 940 mg Dichlormethan vorgelegt und dann 30,2 mg (2,60 mmol) Triethylsilan und 259 mg (2,59 mmol) Hexanal zugegeben. Die Reaktion war exotherm und nach 0,5 h vollständig.

Die Ausbeute an Hexaethyldisiloxan betrug 99 % (GC-Analyse) des
10 theoretischen Wertes.

Beispiel 2: Umsetzung von Triethylsilan mit Hexanal

299 mg (2,57 mmol) Triethylsilan und 257 mg (2,57 mmol) Hexanal wurden gemischt. Zu dieser Mischung wurden 2,8 mg (3,2 μmol,
15 0,12 mol-% bezogen auf Hexanal) Cp*Ge⁺ B(C₆F₅)₄⁻ als Lösung in 780 mg Dichlormethan langsam hinzugegossen. Nach einer Stunde bei 50 °C war die Umsetzung vollständig.

Die Ausbeute an Hexaethyldisiloxan betrug 98 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

20 ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0,54 (m, 6 CH₂), 0,95 ppm (6 CH₃)

Beispiel 3: Umsetzung von Triethylsilan mit Ethylmethylketon

Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 1,1 mg

Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ (1,3 μmol, 0,05 mol-% bezogen auf Triethylsilan)
25 in 853 mg Dichlormethan vorgelegt, dann wurden 301 mg (2,59 mmol) Triethylsilan und 188 mg (2,60 mmol) Ethylmethylketon zugegeben. Die Reaktion war stark exotherm und nach 0,5 h vollständig.

Die Ausbeute an Hexaethyldisiloxan betrug 81 % (GC-Analyse) des
30 theoretischen Wertes.

Beispiel 4: Umsetzung von Triethylsilan mit Ethylmethylketon

Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 3,5 mg Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ (4,15 µmol, 0,05 mol-% bezogen auf Triethylsilan) in 15 g Dichlormethan vorgelegt und dann 1011 mg (8,70 mmol) Triethylsilan zugegeben. Die auf - 74 °C gekühlte Lösung wurde mit 629 mg (8,72 mmol) Ethylmethylketon versetzt. Die Reaktionslösung wurde dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 1,5 h bei Raumtemperatur wurden 76 % Hexaethyldisiloxan gebildet (GC-Analyse), ausgehend vom theoretischen Wert.

10

Beispiel 5: Umsetzung von Dimethylchlorsilan mit Ethylmethylketon

Unter Argon wurde 0,5 mg Cp*Ge⁺ B(C₆F₅)₄⁻ (0,56 µmol, 0,021 mol-% bezogen auf 2-Butanon) in 660 mg Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Mischung aus 252 mg (2,66 mmol) Dimethylchlorsilan und 195 mg (2,70 mmol) Ethylmethylketon hinzugegeben. Es wurde eine exotherme Reaktion beobachtet. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur hatte sich 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan gebildet (GC-Analyse), ausgehend vom theoretischen Wert.

20

Beispiel 6: Umsetzung von Pentamethyldisiloxan mit Hexanal

Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 3,2 mg Cp*Ge⁺ B(C₆F₆)₄⁻ (3,6 µmol, 0,05 mol-% bezogen auf Pentamethyldisiloxan) in 15,6 g Dichlormethan und 1,00 g (6,77 mmol) Pentamethyldisiloxan vorgelegt. Die auf + 2 °C gekühlte Lösung wurde mit 676 mg (6,75 mmol) Hexanal versetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und dann 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Ausbeute an Dekamethyltetrasiloxan betrug 56 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

30

Beispiel 7: Umsetzung von Triethylsilan mit Acetophenon

Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 1,2 mg Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ (1,4 μmol, 0,055 mol-% bezogen auf Triethylsilan) in 860 mg Dichlormethan vorgelegt und dann 312 mg (2,59 mmol) Triethylsilan und 312 mg (2,60 mmol)

5 Acetophenon zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 15 Minuten auf 70 °C erhitzt.

Die Ausbeute an Hexaethylidisiloxan betrug 98 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

10 Beispiel 8: Umsetzung von Triethylsilan mit Acetophenon (1:1)

Unter Argon wurde eine Mischung aus 301 mg (2,59 mmol) Triethylsilan, 313 mg (2,61 mg) Acetophenon und 340 mg CD₂Cl₂ hergestellt. Diese Mischung langsam wurde zu einer Lösung von 2,3 mg (2,6 μmol, 0,10 mol-% bezogen auf Acetophenon)

15 Cp*Ge⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 713 mg Dichlormethan getropft. Nach 24 Stunden bei 50 °C war Triethylsilan vollständig abreagiert. Die Ausbeute an Hexaethylidisiloxan betrug 98 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

20 Beispiel 9: Umsetzung von Triethylsilan mit Acetophenon (2:1)

Unter Argon wurde eine Mischung aus 399 mg (3,43 mmol) Triethylsilan, 210 mg (1,75 mg) Acetophenon und 370 mg CD₂Cl₂ hergestellt. Diese Mischung wurde langsam zu einer Lösung von 3,1 mg (3,5 μmol, 0,20 mol-% bezogen auf Acetophenon)

25 Cp*Ge⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 380 mg Dichlormethan getropft. Nach 23 Stunden bei 50 °C war die Umsetzung vollständig. Die Ausbeute an Hexaethylidisiloxan betrug 99 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

30 Beispiel 10: Umsetzung von Triethylsilan mit Essigsäureethylester

304 mg (2,61 mmol) Triethylsilan und 116 mg (1,32 mmol) Essigsäureethylester wurden gemischt. Zu dieser Mischung wurde

eine Lösung von 1,2 mg (1,4 μmol , 0,11 mol-% bezogen auf Essigsäureethylester) $\text{Cp}^*\text{Ge}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in 346 mg Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden auf 70 °C erwärmt. Triethylsilan war vollständig abreagiert.

5 Die Ausbeute an Hexaethyldisiloxan betrug 43 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

Beispiel 11: Umsetzung von Triethylsilan mit Essigsäureethylester

10 302 mg (2,60 mmol) Triethylsilan und 117 mg (1,33 mmol) Essigsäureethylester würden gemischt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 1,1 mg (1,3 μmol , 0,098 mol-%) $\text{Cp}^*\text{Si}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in 346 mg Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden auf 70 °C erwärmt. Triethylsilan war vollständig
15 abreagiert.

Die Ausbeute an Hexaethyldisiloxan betrug 50 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

Beispiel 12: Umsetzung von Triethylsilan mit Propionsäureethylester

20 300 mg (2,58 mmol) Triethylsilan und 130 mg (1,27 mmol) Propionsäureethylester wurden gemischt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 1,2 mg (1,4 μmol , 0,11 mol-%) $\text{Cp}^*\text{Ge}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in 360 mg Dichlormethan gegeben. Die
25 Reaktionsmischung wurde 16 Stunden auf 70 °C erwärmt. Triethylsilan war vollständig abreagiert.

Die Ausbeute an Hexaethyldisiloxan betrug 56 % (GC-Analyse) des theoretischen Wertes.

30 Beispiel 13: Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan mit Hexanal (Synthese eines linearen Siloxanpolymers)

1,00 g (7,46 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 1,49 g (14,9 mmol) Hexanal und 6,5 g Dichlormethan wurden gemischt und

unter Rühren bei 10 °C mit einer Lösung von 1,7 mg (2,02 µmol, 0,03 mol-%) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 1 g Dichlormethan versetzt. Die Lösung erwärmte sich bis auf 40 °C und erreichte dann wieder Umgebungstemperatur (25 °C). Nach einer Gesamtreaktionsdauer von 2 Stunden war NMR-spektroskopisch kein Si-H mehr nachweisbar. ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = - 6,78 (Si-H Kettenende), - 19,8 (HSi-O-SiMe₂O-), -21,8 (SiMe₂O-Kettenglied), berechnete mittlere Kettenlänge: 42 Siliconeinheiten.

10 Beispiel 14: Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Diethylsilan mit Hexanal (Synthese eines linearen Siloxan-copolymers)

0,50 g (3,74 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 0,329 mg (3,73 mmol) Diethylsilan, 1,49 g (14,9 mmol) Hexanal und 6,5 g Dichlormethan wurden gemischt und unter Rühren bei 25 °C mit einer Lösung von 1,6 mg (1,90 µmol, 0,025 mol-%) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 1,1 g Dichlormethan versetzt. Nach einer Gesamtreaktionsdauer von ca. 2 Tagen war ¹H-NMR-spektroskopisch kein Si-H mehr nachweisbar. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft. GPC-Messung: M_n = 3.830, M_w = 12.316, D = 3,2.

Beispiel 15: Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Diphenylsilan mit Hexanal (Synthese eines Siloxan-copolymers)

0,50 g (3,74 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 0,687 mg (3,73 mmol) Diphenylsilan, 1,49 g (14,9 mmol) Hexanal und 4,7 g Dichlormethan wurden gemischt und unter Rühren bei 20 °C mit einer Lösung von 1,4 mg (1,90 µmol, 0,022 mol-%) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 1,1 g Dichlormethan versetzt. Man erwärmte die Lösung 22 Stunden auf 60 °C Badtemperatur, nach dieser Zeit war die Umsetzung vollständig (keine Si-H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum nachweisbar). Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft. GPC-Messung: M_n = 3.375, M_w = 7.755, D = 2,3.

Beispiel 16: Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol mit Hexanal (Synthese eines Siloxanocopolymers)

5 0,52 g (3,74 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 0,728 mg
(3,74 mmol) 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol, 1,49 g (14,9 mmol)
Hexanal und 3,1 g Dichlormethan wurden gemischt und unter
Rühren bei 25 °C mit einer Lösung von 1,5 mg (1,78 µmol,
0,024 mol-%) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 1,1 g Dichlormethan versetzt.
10 Die Lösung erwärmte sich bis auf 40 °C und erreichte dann
wieder Umgebungstemperatur (25 °C). Nach 22 Stunden
Gesamtreaktionszeit war die Umsetzung vollständig (keine Si-H-
Signale im ¹H-NMR-Spektrum nachweisbar). Die Reaktionslösung
wurde im Vakuum eingedampft. GPC-Messung: M_n = 2.581,
15 M_w = 7.819, D = 3,0.

Beispiel 17: Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Diphenylsilan mit Hexanal (Synthese eines Siloxanocopolymers)

0,50 g (3,74 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 0,687 mg
20 (3,73 mmol) Diphenylsilan, 1,49 g (14,9 mmol) Hexanal und 4,7 g
Dichlormethan wurden gemischt und unter Rühren bei 20 °C mit
einer Lösung von 1,4 mg (1,90 µmol, 0,022 mol-%) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻
in 1,1 g Dichlormethan versetzt. Man erwärmte die Lösung 22
Stunden auf 60 °C Badtemperatur, nach dieser Zeit war die
25 Umsetzung vollständig (keine Si-H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum
nachweisbar). Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft.
GPC-Messung: M_n = 3.375, M_w = 7.755, D = 2,3.

Beispiel 18: Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol mit Hexanal (Synthese eines Siloxanocopolymers)

30 0,52 g (3,74 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 0,728 mg
(3,74 mmol) 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol, 1,49 g (14,9 mmol)

Hexanal und 3,1 g Dichlormethan wurden gemischt und unter Rühren bei 25 °C mit einer Lösung von 1,5 mg (1,78 µmol, 0,024 mol-%) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ in 1,1 g Dichlormethan versetzt. Die Lösung erwärmte sich bis auf 40 °C und erreichte dann
5 wieder Umgebungstemperatur (25 °C). Nach 22 Stunden Gesamtreaktionszeit war die Umsetzung vollständig (keine Si-H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum nachweisbar). Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft. GPC-Messung: M_n = 2.581, M_w = 7.819, D = 3,0.

10

Beispiel 19: Umsetzung von 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol mit Hexanal (Synthese eines Copolymers)

Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 3,50 g (18,0 mmol) 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol und 3,62 mg (36,1 mmol) Hexanal in
15 4,5 g Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 3,3 mg (3,9 µmol, 0,02 mol-% bezogen auf 1,4-Bis(dimethylsilyl)benzol) Cp*Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻ als Lösung in 1,1 g Dichlormethan langsam zugetropft. Nach 2 Stunden bei 50 °C war 1,4-Bis(dimethylsilyl)-benzol fast vollständig verbraucht. Es
20 bildete sich das Polymer H-SiMe₂-[(1,4-Phenyl)-SiMe₂-O-SiMe₂]_n(1,4-Phenyl)-SiMe₂H. Die Kettenlänge wurde durch Bestimmung der Si-H-Endgruppen im ¹H-NMR Spektrum bei δ = 4,44 ppm bestimmt, n = 220.

NMR-Daten des gebildeten Polymers:

25 ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0,37 (s, SiMe₂), 7,58 (s, Phenyl);

²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = - 1,12 ppm (Si-O-Phenyl-Kettenglied).

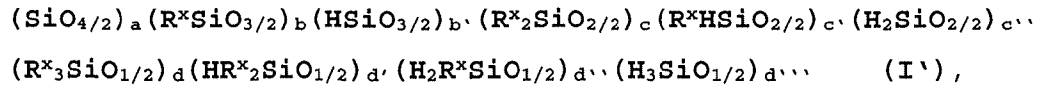
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Siloxanen, wobei
(a) mindestens eine Hydridosiliciumverbindung, die
5 ausgewählt ist aus
(a1) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



- 10 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 $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest, und (iv)
unsubstituierter oder substituierter $\mathbf{C_1-C_{20}}$ -
15 Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei zwei der Reste $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$ und
 $\mathbf{R^3}$ auch miteinander einen monocyclischen oder
polycyclischen, unsubstituierten oder substituierten $\mathbf{C_2-}$
 $\mathbf{C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest bilden können, wobei substituiert
jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder
20 Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens
eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein
Wasserstoffatom kann durch Halogen, $-\mathbf{CH(=O)}$, $-\mathbf{C\equiv N}$, $-\mathbf{OR^z}$, $-\mathbf{SR^z}$,
 $-\mathbf{NR^z_2}$, und $-\mathbf{PR^z_2}$ ersetzt sein, eine $\mathbf{CH_2}$ -Gruppe kann
durch $-\mathbf{O-}$, $-\mathbf{S-}$ oder $-\mathbf{NR^z-}$ ersetzt sein, eine nicht direkt
25 an Si gebundene $\mathbf{CH_2}$ -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\mathbf{C(=O)-}$
ersetzt sein, eine $\mathbf{CH_3}$ -Gruppe kann durch eine
Gruppierung $-\mathbf{CH(=O)}$ 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
30 $\mathbf{C_1-C_6}$ -Alkylrest und $\mathbf{C_6-C_{14}}$ -Arylrest; und/oder

- (a2) Verbindungen der allgemeinen Formel (I')



worin die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden
 5 aus der Gruppe bestehend aus (i) Halogen, (ii)
 unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -
 Kohlenwasserstoffrest, und (iii) unsubstituierter oder
 substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei
 substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff-
 10 oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander
 mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein
 Wasserstoffatom kann durch Halogen oder $-\text{CH}(=\text{O})$ ersetzt
 sein, eine CH_2 -Gruppe kann durch $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^z-$ ersetzt
 sein, worin R^z jeweils unabhängig voneinander ausgewählt
 15 wird aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 -Alkylrest und C_6 -
 C_{14} -Arylrest, eine nicht direkt an Si gebundene CH_2 -Gruppe
 kann durch eine Gruppierung $-\text{C}(=\text{O})-$ ersetzt sein, und eine
 CH_3 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\text{CH}(=\text{O})$ ersetzt
 sein, ;
 20 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 von 0 bis 100.000 bedeuten, mit der
 Maßgabe, dass die Summe aus a , b , b' , c , c' , c'' , d , d' ,
 25 d'' , d''' zusammen mindestens den Wert 2 annimmt und
 wenigstens einer der Indices b' , c' , c'' , d' , d'' oder
 d''' ungleich 0 ist; und

(b) mindestens eine Carbonylverbindung, die ausgewählt ist
 30 aus

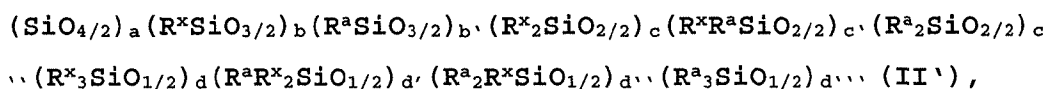
(b1) Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin R^y ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffoxyrest;

und worin R^z ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff und (ii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest; und/oder

(b2) Verbindungen der allgemeinen Formel (II'),



worin die Reste R^a unabhängig voneinander einen substituierten C_2 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, wobei substituiert meint, dass der Kohlenwasserstoffrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: eine nicht direkt an Si gebundene CH_2 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\text{C}(=\text{O})-$ oder $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ersetzt sein, ein Wasserstoffatom kann durch eine Gruppierung $-\text{CH}(=\text{O})$ ersetzt sein, und eine CH_3 -Gruppe kann durch eine Gruppierung $-\text{CH}(=\text{O})$ ersetzt sein, optional kann der Kohlenwasserstoffrest folgende weitere Substitutionen aufweisen: ein Wasserstoffatom kann durch Halogen ersetzt sein, eine CH_2 -Gruppe kann durch $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^z-$ ersetzt sein, worin R^z jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 -Alkylrest und C_6 - C_{14} -Arylrest;

und worin die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Halogen, (ii) Wasserstoff, (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder

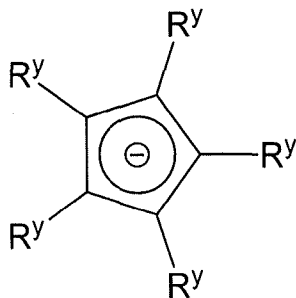
substituierter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei substituiert jeweils meint, dass der Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest unabhängig voneinander mindestens eine der folgenden Substitutionen aufweist: ein
 5 Wasserstoffatom kann durch Halogen ersetzt sein, eine CH₂-Gruppe kann durch -O- oder -NR^z- ersetzt sein, worin R^z jeweils unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆-Alkylrest und C₆-C₁₄-Arylrest; und worin die Indices a, b, b', c, c', c'', d, d', d'',
 10 d''' die Anzahl der jeweiligen Siloxaneinheit in der Verbindung angeben und unabhängig voneinander eine ganze Zahl im Bereich 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
 15 wenigstens einer der Indices b', c', c'', d', d'' oder d''' ungleich 0 ist; und

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

20



worin M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Germanium und Zinn, und Cp ein π-gebundener
 25 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 $-SiR^b_3$, worin die Reste R^b unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, (ii) Wasserstoff, (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei auch jeweils zwei Reste R^y miteinander einen monocyclischen oder polycyclischen C_2 - C_{20} -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 a die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann; in Kontakt gebracht und zur Reaktion gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Formel (I) die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Chlor, (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, und (iv) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffoxyrest; und wobei in Formel (I') die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Chlor, (ii) C_1 - C_6 -Alkylrest, (iii) Phenyl, und (iv) 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. Verfahren nach Anspruch 2, wobei in Formel (I) die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) Chlor, (iii) C_1 - C_6 -Alkylrest, (iv) Phenyl, und (v) C_1 - C_6 -

- Alkoxyrest; und wobei in Formel (I') die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden 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''' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einer ganzen Zahl im Bereich von 0 bis 1.000.
- 5
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei in Formel (I) die Reste R^1 , R^2 und R^3 und in Formel (I') die Reste R^x unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, n-Propyl, n-Propoxy, und Phenyl, und wobei die Indices a , b , b' , c , c' , c'' , d , d' , d'' , d''' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einer ganzen Zahl im Bereich von 0 bis 1.000.
- 10
- 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, wobei in Formel (II) die Reste R^y ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest, (iii) unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, und wobei die Reste R^z ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff und (ii) unsubstituierter C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest; und wobei in Formel (II') die Reste R^a ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus substituierten C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffresten, und wobei die Reste R^x ausgewählt werden aus (i) unsubstituierter C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest und (ii) unsubstituierter C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest.
- 20
- 25
- 30
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei in Formel (II) die Reste R^y ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i)

- Wasserstoff, (ii) C₁-C₈-Alkylrest und (iii) C₁-C₈-Alkoxyrest, und worin die Reste **R^z** ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasserstoff, (ii) C₁-C₈-Alkylrest und (iii) Phenylrest; und wobei in Formel (II') die Reste **R^a** ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffresten, und wobei die Reste **R^x** ausgewählt werden aus unsubstituierter C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest.
- 5
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, wobei in Formel (IIIa) die Reste **R^y** unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus (i) C₁-C₃-Alkylrest, (ii) Wasserstoff und (iii) Triorganosilylrest der Formel -**SiR^b₃**, worin die Reste **R^b** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkylrest bedeuten.
- 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, wobei in Formel (III) die Anionen **X⁻** ausgewählt werden 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 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.
- 20
- 25
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei in Formel (III) die Anionen **X⁻** ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel [**B(R^a)₄**]⁻, worin die Reste **R^a** unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aromatischer

- C_6-C_{14} -Kohlenwasserstoffrest, bei dem alle Wasserstoffatome unabhängig voneinander durch einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Fluor und (ii) Triorganosilylrest der Formel $-SiR^b_3$, worin die Reste R^b unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkylrest bedeuten, substituiert sind.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, wobei die kationische Verbindung der Formel (III) ausgewählt wird
- 10 aus der Gruppe bestehend aus $Cp^*M^+ B(C_6F_5)_4^-$;
 $Cp^*M^+ B[C_6F_4(4-TBS)]_4^-$, mit TBS = $SiMe_2tert\text{-Butyl}$;
 $Cp^*M^+ B(2-NaphF)_4^-$, mit 2-NaphF = perfluorierter 2-Naphthylrest; und
 $Cp^*M^+ B[(C_6F_5)_3(2-NaphF)]^-$, mit 2-NaphF = perfluorierter 2-
- 15 Naphthylrest, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silicium und Germanium, wobei Cp^* Pentamethylcyclopentadienyl bedeutet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/077613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 77/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/08</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) C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DE 102016205526 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 05 October 2017 (2017-10-05) claims 1,2,5	1-9 10
X Y	WO 2019072378 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 18 April 2019 (2019-04-18) claim 2 example 1	1-9 10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 29 June 2020		Date of mailing of the international search report 08 July 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 Queste, Sébastien Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/EP2019/077613

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102016205526	A1	05 October 2017	CN	109071581	A	21 December 2018
				DE	102016205526	A1	05 October 2017
				EP	3440088	A1	13 February 2019
				JP	2019515945	A	13 June 2019
				KR	20180132808	A	12 December 2018
				US	2019071459	A1	07 March 2019
				WO	2017174290	A1	12 October 2017
<hr/>							
WO	2019072378	A1	18 April 2019	CN	111164089	A	15 May 2020
				EP	3544988	A1	02 October 2019
				JP	2020512972	A	30 April 2020
				KR	20190097198	A	20 August 2019
				US	2020055880	A1	20 February 2020
				WO	2019072378	A1	18 April 2019
<hr/>							

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/077613

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G77/04 C08G77/08
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2016 205526 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 5. Oktober 2017 (2017-10-05)	1-9
Y	Ansprüche 1,2,5	10

X	WO 2019/072378 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 18. April 2019 (2019-04-18)	1-9
Y	Anspruch 2	10
	Beispiel 1	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2020	08/07/2020

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 Queste, Sébastien
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/077613

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102016205526 A1	05-10-2017	CN 109071581 A	21-12-2018
		DE 102016205526 A1	05-10-2017
		EP 3440088 A1	13-02-2019
		JP 2019515945 A	13-06-2019
		KR 20180132808 A	12-12-2018
		US 2019071459 A1	07-03-2019
		WO 2017174290 A1	12-10-2017

WO 2019072378 A1	18-04-2019	CN 111164089 A	15-05-2020
		EP 3544988 A1	02-10-2019
		JP 2020512972 A	30-04-2020
		KR 20190097198 A	20-08-2019
		US 2020055880 A1	20-02-2020
		WO 2019072378 A1	18-04-2019
