



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015108329/04, 10.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.03.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.03.2015

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: I.Kownacki, B.Marciniac, A.Macina. Catalytic activity of iridium siloxide complexes in cross-linking of silicones by hydrosilylation. Applied Catalysis A: General, 2007, 317, pp.53-57. RU 2319715 C1, 20.03.2008. US 5523436 A1, 04.06.1996.

Адрес для переписки:

198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,
ФГУП "НИИСК", начальнику ИКЦ Осовецкой
И.М.

(72) Автор(ы):

Исламова Регина Маратовна (RU),
Лузянин Константин Владимирович (RU),
Добрынин Михаил Владимирович (RU),
Кукушкин Вадим Юрьевич (RU),
Каганова Елена Витальевна (RU),
Григорян Галина Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева"
(ФГУП "НИИСК") (RU)

(54) СПОСОБ ВУЛКАНИЗАЦИИ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ ПО РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования. Предложен способ вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования, включающий взаимодействие винилсодержащих полисилоксанов с гидридсодержащим силоксановым соединением при нагревании в присутствии катализатора - комплекса иридия

(III) общей формулы $[\text{IrX}(\text{2-фенилпиридин})_2(\text{CNR})]$ или $[\text{IrX}(\text{2-фенилпиридин})_2]_2$, где R - это фенил, диметилфенил, алкил, X - хлор, бром, иод. Технический результат - предлагаемый способ позволяет проводить процесс в достаточно широком интервале температур с использованием катализатора, получаемого по методике, не требующей инертной атмосферы, и имеющего длительный срок хранения. 17 пр.

RU 2 579 117 C 1

RU 2 579 117 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 579 117** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C08G 77/38 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015108329/04, 10.03.2015

(24) Effective date for property rights:
10.03.2015

Priority:

(22) Date of filing: 10.03.2015

(45) Date of publication: 27.03.2016 Bull. № 9

Mail address:

198035, Sankt-Peterburg, ul. Gapsalskaja, 1, FGUP
"NIISK", nachalniku IKTS Osovetskoj I.M.

(72) Inventor(s):

Islamova Regina Maratovna (RU),
Luzjanin Konstantin Vladimirovich (RU),
Dobrynin Mikhail Vladimirovich (RU),
Kukushkin Vadim JUrevich (RU),
Kaganova Elena Vitalevna (RU),
Grigorjan Galina Viktorovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriatie "Ordена Lenina i ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni nauchno-issledovatel'skij
institut sinteticheskogo kauchuka imeni
akademika S.V. Lebedeva" (FGUP "NIISK")
(RU)

(54) **METHOD OF CURING VINYL-CONTAINING POLYSILOXANES ON HYDROSILYLATION REACTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to curing vinyl-containing polysiloxanes at hydrosilylation. Disclosed is a method of curing vinyl-containing polysiloxanes at hydrosilylation, involving reaction of vinyl-containing polysiloxanes with hydride-containing siloxane joint while heating in the presence of a complex of Iridium (III) of general formula $[\text{IrH}(\text{2-phenylpyridine})_2(\text{CNR})]$ or $[\text{IrX}(\text{2-fenilpiridin})_2]_2$,

where R is phenyl, dimethylphenyl, alkyl, X is chlorine, bromine, iodine.

EFFECT: technical result-suggested method allows to carry out the process in a sufficiently wide temperature range using a catalyst obtained according to which does not require an inert atmosphere, and having long storage life.

1 cl, 17 ex

RU 2 579 117 C1

RU 2 579 117 C1

Изобретение относится к вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования и может найти применение в производстве силоксановых компаундов, используемых для получения силоксановых резин, герметиков, изоляторов, клеев, пленочных покрытий, а также биомедицинских материалов и игрушек.

5 Известен способ вулканизации винилсодержащих полисилоксанов в присутствии гидридсодержащего силоксанового соединения по реакции гидросилилирования, где в качестве катализатора используется комплекс дивинилтетраметилдисилоксана и платины(0) - катализатор Карstedта (Patent US 3775452 A, C07f 15/00, C08g 31/02. Опубл. 27.11.1973).

10 Вулканизацию проводят при комнатной температуре преимущественно при концентрации катализатора Карstedта 10^{-5} моль/л (Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. Ed. B. Marciniac. Springer, 2009. Vol. 1., pp. 408; I. Kownacki, B. Marciniac, K. Szubert, M. Kubicki, M. Jankowska, H. Steinberger, S. Rubinsztajn // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 380. P. 105-112).

15 Недостатком данного способа вулканизации является применение катализатора, который необходимо использовать и хранить в атмосфере инертного газа, не допуская попадания влаги, кислорода и света.

Кроме того, катализатор Карstedта обладает гиперактивностью, что сопровождается преждевременной вулканизацией винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования уже при смешении компонентов вулканизационной смеси. Это приводит к ухудшению качества получаемого вулканизата, а именно образованию пузырьков и других неоднородностей в структуре.

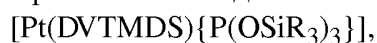
20 Стойкость реакционной смеси к преждевременной вулканизации, как правило, достигается введением специальных соединений - ингибиторов, замедляющих вулканизацию при температуре переработки. В качестве ингибиторов в промышленности в основном используются малеаты и фумараты (D. Troegel, J. Stohrer // Coordination Chemistry Reviews. 2011. V. 255. P. 1440-1459; Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. Ed. B. Marciniac. Springer, 2009. Vol. 1., pp. 408).

25 Однако введение ингибитора не только усложняет каталитическую систему, но и увеличивает цену и без того дорогого катализатора Карstedта (~1500 евро за 1 г чистого вещества по данным каталога компании по производству и продаже химических веществ Sigma-Aldrich, США, 2014 г.). Кроме того, возможности ингибиторов ограничены, так как по данным, приведенным ниже, в ряде случаев ухудшаются прочностные показатели вулканизатов

30 (А.В. Горшков. www.medsil.ru/doc/Gorl.doc).

В промышленности, наряду с катализаторами «холодного отверждения» типа катализатора Карstedта, т.е. активных при комнатной температуре, есть острая необходимость в катализаторах, работающих только при нагревании. Это особенно важно в случае переработки силоксановых композиций. Поэтому еще одним недостатком катализатора Карstedта является невозможность его использования при повышенных температурах вулканизации.

40 Известен способ вулканизации винилсодержащих полисилоксанов в присутствии гидридсодержащего силоксанового соединения по реакции гидросилилирования при повышенных температурах, в котором в качестве катализатора используются модифицированные аналоги катализатора Карstedта, содержащие трис(триорганосилил) фосфитовые лиганды:



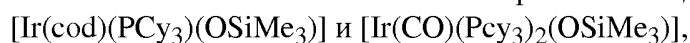
где DVTMDS: $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, R_3 : $\text{Si}_7\text{O}_9(^1\text{Oct})_7$, $^1\text{Pr}_3$, MePh_2 , Ph_3 , $(\text{O}^t\text{Bu})_3$, $(\text{OSiMe}_3)_3$.
(I. Kownacki, B. Marciniak, K. Szubert, M. Kubicki, M. Jankowska, H. Steinberger, S. Rubinsztajn // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 380. P. 105-112).

5 Способ заключается в вулканизации полидиметилсилоксана с концевыми винильными группами и полигидрометилсилоксана в качестве гидридсодержащего соединения при 120°C в присутствии катализаторов - комплексов платины(0) с трис(триорганосилил)фосфитовыми лигандами. Время отверждения в среднем составляет 2-5 минут.

10 Недостатком данного способа вулканизации является необходимость применения труднодоступных и еще более дорогостоящих по сравнению с комплексом Карstedта катализаторов. Синтез данных комплексов платины(0) многостадийный, который необходимо проводить в атмосфере аргона с использованием высоковакуумных систем, что также приводит к удорожанию процесса.

15 Недостатком данного способа вулканизации является и узкий температурный интервал использования катализаторов в вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования - только 120°C . Следует отметить, что эти комплексы платины(0) по данным авторов настоящей заявки не могут выдерживать длительное нагревание и более высокие температуры.

20 По технической сущности наиболее близким аналогом предлагаемого технического решения является способ вулканизации винилсодержащих полисилоксанов в присутствии гидридсодержащего силоксанового соединения по реакции гидросилилирования с использованием в качестве катализаторов силоксидов иридия (I):



25 где cod - циклоокта-1,5-диен (I. Kownacki, B. Marciniak, A. Macina, S. Rubinsztajn, D. Lamb // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 317. P. 53-57).

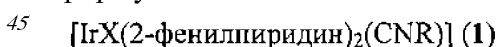
Вулканизация винилсодержащего полидиметилсилоксана протекает в присутствии полигидросилоксана в качестве гидридсодержащего соединения при $\sim 200^\circ\text{C}$ при концентрации иридиевого катализатора в вулканизационной смеси 10^{-4} моль/л.

30 Силоксиды иридия(I) являются более доступными соединениями по сравнению с модифицированными аналогами катализатора Карstedта, содержащими трис(триорганосилил)фосфитовые лиганды, однако для своего получения они также требуют использования инертной атмосферы.

35 Недостатком данного способа является необходимость проводить процесс вулканизации только при достаточно высоких температурах (200°C), что значительно увеличивает энергетические затраты процесса и ограничивает область его использования.

Задачей заявляемого технического решения является разработка способа вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования при нагревании в широком диапазоне температур в присутствии катализаторов, синтезируемых по более простым методикам, не требующим инертной атмосферы.

40 Поставленная задача решается проведением вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования, включающей взаимодействие винилсодержащего полисилоксана с гидридсодержащим силоксановым соединением при нагревании в присутствии в качестве катализатора комплексов иридия(III) общей формулы:



или



где R - это фенил, диметилфенил, алкил; X - хлор, бром, иод.

Сущность заявляемого изобретения состоит в том, что реакционную смесь, состоящую из винилсодержащего полисилоксана, гидридсодержащего силоксанового соединения и иридиевого катализатора, загружают в жаропрочную емкость, тщательно
5 перемешивают в течение 1-3 минут, после чего помещают ее в термостат с соответствующей температурой и выдерживают до полного отверждения.

Концентрационный диапазон каждого из катализаторов равен 1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-5} моль/л, вулканизацию проводят при 100-180°C, время вулканизации составляет от 5 минут до ~20 часов в зависимости от условий процесса. При 80°C вулканизация
10 винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования в присутствии катализаторов 1 или 2 протекает более чем за сутки. При комнатной температуре катализаторы 1 и 2 не активны.

В качестве винилсодержащих полисилоксанов могут быть использованы любые полисилоксаны, содержащие терминальные и/или боковые винильные группы. В качестве
15 гидридсодержащего силоксанового соединения могут быть использованы любые силоксановые олигомеры, содержащие группы $\equiv\text{Si-H}$.

Используемые в качестве катализаторов комплексы иридия(III) 1 и 2 получают по известным методикам: (K. Dedeian, J. Shi, E. Forsythe, D.C. Morton // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1603-1611) и (S. Sprouse, K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts // J. Am. Chem. Soc. 1984.
20 V. 106. P. 6647-6653), соответственно.

Ниже приведены примеры реализации заявляемого изобретения. Примеры иллюстрируют, но не ограничивают предложенный способ.

Пример 1.

Синтез катализатора 1.

2,6-Диметилфенил изоцианид (0.535 г, 4.08 ммоль) добавляют к суспензии $[\text{Ir}(2\text{-фенилпиридин})_2\text{Cl}]_2$ (2.08 г, 1.94 ммоль) в дихлорметане (50 мл) и перемешивают в течение 1 ч. После очистки на хроматографической колонке (силикагель, элюент - 95:5
25 дихлорметан : метанол) продукт упаривают и сушат на воздухе. Выход равен 1.81 г, ~70%.

30 Элементный анализ. Рассчитано: С, 55.80; Н, 3.78; N, 6.30. Найдено: С, 55.80; Н, 3.78; N, 6.30.

ЭС-МС. Рассчитано: 668.1444, найдено 668.1452 (M+H)⁺; рассчитано: 632.1678, найдено 632.1661 (M-Cl)⁺.

35 ¹H ЯМР (400.13 МГц, CDCl₃, ppm): 9.90 (ddd, 1H, J=6.0, 1.5, 0.8 Hz), 9.12 (ddd, 1H, J=5.8, 1.5, 0.8 Hz), 7.82 (m, 2H), 7.80 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.24 (ddd, 1H, J=7.0, 5.5, 1.5 Hz), 7.04 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.13 (ddd, 1H, J=7.5, 5.8, 1.5 Hz), 6.92 (tr, 1H, J=7.5 Hz), 6.85 (m, 2H), 6.79 (ddd, 1H, J=7.3, 7.3, 1.5 Hz), 6.74 (ddd, 1H, J=7.5, 7.5, 1.5 Hz), 6.35 (dd, 1H, J=7.8, 1.3
40 Hz), 6.11 (dd, 1H, J=7.3, 1.3 Hz), 2.12 (s, 6H).

Пример 2.

Синтез катализатора 2.

Гидрат трихлорида иридия(III) (0.388 г) смешивают с 2-фенилпиридином (0.76 г) в круглодонной колбе на 100 мл, заливают смесью 2-этоксиэтанола (30 мл) и воды (10
45 мл), и кипятят с обратным холодильником в течение 24 ч. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, и выпавший желтый осадок собирают на воронке Гирша. Осадок промывают 95% этанолом (60 мл) и ацетоном (60 мл), а затем растворяют в дихлорметане (75 мл) и фильтруют. К полученному раствору добавляют

толуол (25 мл), и н-гексан (10 мл), а затем упаривают на ротормном испарителе при комнатной температуре до конечного объема в 50 мл. Охлаждение полученного раствора льдом приводит к получению кристаллов целевого продукта. Выход равен 0.428 г, ~72%.

5 Пример 3.

В алюминиевую чашку загружают 5 г полидиметилсилоксан с тремя терминальными винильными группами, среднемассовая молекулярная масса $M_w=80\ 072$, среднечисленная молекулярная масса $M_n=33\ 797$, 0.5 вес. % винильных групп $-CH=CH_2$; 0.5 г сополимера полидиметилсилоксана и этилгидросилоксана с концевыми триметилсилильными группами, $M_w=8143$, $M_n=4634$, 0.7 вес. % гидридных групп $\equiv Si-H$; добавляют раствор катализатора формулы 1, где R - диметилфенил и X - хлор, в хористом метиле с концентрацией 1.0×10^{-3} моль/л; тщательно перемешивают и помещают в термостат при $180^\circ C$. Время полного отверждения вулканизационной смеси составляет 5 минут.

15 При использовании катализатора 2 в аналогичных условиях время полного отверждения равно 15 минут.

Пример 4. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но с использованием катализатора формулы 1, где R - фенил и X - бром, при температуре $150^\circ C$. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализатора 1 и 2 составляет 10 и 50 минут, соответственно.

Пример 5. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 4, но используется полидиметилсилоксан, содержащий 1 терминальную винильную группу, среднемассовая молекулярная масса $M_w=100000$, среднечисленная молекулярная масса $M_n=51000$, 0,5 вес. % винильных групп $-CH=CH_2$ в присутствии катализатора 2. Время полного отверждения вулканизационной смеси составляет 45 минут.

Пример 6. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 4, но используется полидиметилсилоксан, содержащий боковую винильную группу, среднемассовая молекулярная масса $M_w=20000$, среднечисленная молекулярная масса $M_n=11000$, 0.3 вес. % винильных групп $-CH=CH_2$ в присутствии катализатора 2. Время полного отверждения вулканизационной смеси составляет 4 часа.

Пример 7. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 4, но используется сополимер полидиметилсилоксана и метилгидросилоксана с концевыми триметилсилильными группами, $M_w=10000$, $M_n=4950$, 0.6 вес. % гидридных групп $\equiv Si-H$ в присутствии катализатора 2. Время полного отверждения вулканизационной смеси составляет 30 минут.

Пример 8. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но с использованием катализатора формулы 1, где R - метил и X - иод, при температуре $125^\circ C$. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализатора 1 и 2 составляет 30 и 195 минут, соответственно.

Пример 9. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но с использованием катализатора формулы 1, где R - изопропил и X - хлор, при температуре $100^\circ C$. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализатора 1 и 2 составляет 3 часа и 18 часов 50 минут, соответственно.

45 Пример 10. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но при температуре $80^\circ C$. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализатора 1 составляет 24 часа. При использовании катализатора 2 вулканизация за 24 часа не протекает.

Пример 11. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но при температуре 25°C. Время выдержки - один год. Вулканизация в данных условиях не протекает.

Пример 12. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но с использованием катализатора формулы 1, где R - циклогексил и X - хлор. Концентрация иридиевого катализатора равна 1.0×10^{-4} моль/л. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализаторов 1 и 2 составляет 15 и 45 минут, соответственно.

Пример 13. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 3, но концентрация иридиевого катализатора равна 1.0×10^{-5} моль/л. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализаторов 1 и 2 составляет 25 и 95 минут, соответственно.

Пример 14. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 4, но концентрация иридиевого катализатора равна 1.0×10^{-4} моль/л. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализаторов 1 и 2 составило 40 и 100 минут, соответственно.

Пример 15. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 4, но концентрация иридиевого катализатора равна 1.0×10^{-5} моль/л. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализаторов 1 и 2 составляет 90 и 130 минут, соответственно.

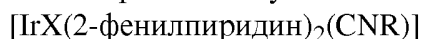
Пример 16. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 8, но концентрация иридиевого катализатора равна 1.0×10^{-4} моль/л. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализаторов 1 и 2 составляет 50 и 290 минут, соответственно.

Пример 17. Процесс вулканизации проводят аналогично условиям примера 8, но концентрация иридиевого катализатора равна 1.0×10^{-5} моль/л. Время полного отверждения вулканизационной смеси при использовании катализаторов 1 и 2 составляет 250 и 390 минут, соответственно.

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый способ может осуществляться в достаточно широком диапазоне температур и базируется на катализаторе, получаемом по доступной методике, не требующей инертной атмосферы и использования высоковакуумных систем, и имеющем длительный срок хранения (более 1 года) в обычных условиях.

Формула изобретения

Способ вулканизации винилсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования, включающий взаимодействие при нагревании винилсодержащего полисилоксана с гидридсодержащим силоксановым соединением в присутствии в качестве катализатора комплекса иридия, отличающийся тем, что в качестве катализатора используется комплекс иридия (III) общей формулы:



или



где R - это фенил, диметилфенил, алкил, X - хлор, бром, иод.