



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014147095/04, 25.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.11.2014

(45) Опубликовано: 27.02.2016 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2524342 C1, 27.07.2014. RU
2006113775 A, 20.11.2007. US 5496527 A1,
05.03.1996. RU 2428438 C2, 10.09.2011. EP
0431409 A2, 23.11.1990.

Адрес для переписки:

119991, Москва, В-334, ГСП-1, ул. Вавилова, 28,
ИНЭОС РАН, Отдел интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Музафаров Азиз Мансурович (RU),
Калинина Александра Александровна (RU),
Темников Максим Николаевич (RU),
Эльманович Игорь Владимирович (RU),
Пигалёва Марина Алексеевна (RU),
Жильцов Андрей Сергеевич (RU),
Галлямов Марат Олегович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН) (RU)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии кремнийорганических соединений. Предложен способ получения полиорганосилоксанов путем поликонденсации алкоксисиланов, которую проводят в водной среде, насыщенной диоксидом углерода, под давлением от 150 до 350 атм в температурном интервале от 20 до 110°C. В качестве исходного алкоксисилана используют соединение,

выбранное из алкоксисиланов общей формулы $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)}$, где $R^1 = C_1-C_4$ алкил или C_6H_5 ; $R^2 = C_1-C_4$ алкил; $R^3 = C_1-C_4$ алкил; $a=0$, или 1, или 2; $b=0$ или 1. Технический результат - предложенный способ технологичен, позволяет получить целевой полиорганосилоксан с количественным выходом при малой продолжительности процесса и при отсутствии органического растворителя. 4 ил., 1 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 576 311** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C08G 77/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014147095/04, 25.11.2014**

(24) Effective date for property rights:
25.11.2014

Priority:

(22) Date of filing: **25.11.2014**

(45) Date of publication: **27.02.2016** Bull. № 6

Mail address:

**119991, Moskva, V-334, GSP-1, ul. Vavilova, 28,
INEhOS RAN, Otdel intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Muzafarov Aziz Mansurovich (RU),
Kalinina Aleksandra Aleksandrovna (RU),
Temnikov Maksim Nikolaevich (RU),
El'manovich Igor` Vladimirovich (RU),
Pigalyova Marina Alekseevna (RU),
Zhil'tsov Andrey Sergeevich (RU),
Gallyamov Marat Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut
ehlementoorganicheskikh soedinenij im. A.N.
Nesmejanova Rossijskoj akademii nauk
(INEhOS RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING POLYORGANOSILOXANES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical engineering of organosilicon compounds. Disclosed is a method of producing polyorganosiloxanes by polycondensation of alkoxy silanes, which is carried out in an aqueous medium, saturated with carbon dioxide under pressure from 150 to 350 ATM in a temperature range from 20 to 110°C. As initial alkoxy silane used is a compound selected from alkoxy

silanes of general formula $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)}$, where $R^1 = C_1-C_4$ alkyl or C_6H_5 ; $R^2 = C_1-C_4$ alkyl; $R^3 = C_1-C_4$ alkyl; $a=0$ or 1 or 2; $b=0$ or 1.

EFFECT: proposed method is producible, enables to obtain a required polyorganosiloxane with quantitative output at low process time and in the absence of an organic solvent.

1 cl, 4 dwg, 1 tbl, 8 ex

R U 2 5 7 6 3 1 1 C 1

R U 2 5 7 6 3 1 1 C 1

Изобретение относится к химической технологии высокомолекулярных кремнийорганических соединений, а именно к способу получения полиорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией алкоксисиланов.

Изобретение может быть использовано в химической промышленности для
5 производства полиорганосилоксанов, которые составляют основу полимерных композиционных материалов для получения герметиков, компаундов, адгезивов, разнообразных покрытий и т.п., применяемых в машиностроении, радиоэлектронике и других областях техники.

Способ по изобретению позволяет получать полиорганосилоксаны различного
10 строения, в частности линейные или циклические полидиметилсилоксаны, без растворителя и добавления катализаторов.

Известно, что полиорганосилоксаны различного строения получают гидролитической поликонденсацией функционально замещенных силанов. Гидролитическая поликонденсация - это совокупность процессов гидролиза функциональных групп
15 исходного мономера водой с последующей гомо- и гетерофункциональной поликонденсацией, образующихся при гидролизе интермедиатов.

Известны способы получения полиорганосилоксанов гидролизом органохлорсиланов [Андрианов, К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний / К.А. Андрианов. - М.: Наука, 1968. - 699 с.; Соколов, Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов / Н.Н.
20 Соколов. - М.: Госхимиздат, 1959. - 197 с.; Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор) / В.М. Копылов, Л.М. Хананашвили, О.В. Школьник, А.Г. Иванов // ВМС (А) - 1995. - Т. 37, №3. - С. 394-416; Хананашвили, Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.М. Хананашвили. - М.: Химия, 1998. - 528 с.].

Процессы с использованием органохлорсиланов протекают быстро, но характеризуются сложностью управления и технологического оформления, наличием промежуточных стадий фильтрации и нейтрализации продуктов, образованием большого количества солянокислых отходов, в том числе промывных вод, которые сложно
25 утилизировать.

Известны способы получения полиорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией алкоксисиланов [Hook, R.J. A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerization rates of substituted ethoxysilanes / R.J. Hook // J. of Non-Cryst. Sol. - 1996. - V. 195. - P. 1-15; Schmidt, H. Principles of Hydrolysis and Condensation Reaction of Alkoxysilanes / H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser. // J. Non-Cryst. Sol. - 1984. - V. 63. - P. 1-11; Chemical
35 modification of TEOS with acetic acid / A. Campero, R. Arroyo, C. Sanchez, J. Livage. // Ultrastructure processing of advanced ceramics. Edit. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich. - John Wiley & Sons, 1988. - P. 327-332; Tsai, M.T. Hydrolysis and condensation of forsterite precursor alkoxides: modification of the molecular gel structure by acetic acid / M.T. Tsai // J. of Non-Cryst. Sol. - 2002. - V. 298. - P. 116-130; Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде -
40 универсальный метод получения полиорганосилоксанов / Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко [и др.] // ДАН. - 2009. - Т. 424, №2. - С. 200-204].

Способы, использующие алкоксисиланы в качестве мономеров, обладают рядом преимуществ: снижается экологическая нагрузка благодаря отсутствию большого количества солянокислых отходов, нет необходимости использовать дорогостоящее
45 коррозионно-стойкое оборудование.

Однако гидролиз алкоксисилильных групп происходит значительно медленнее гидролиза хлорсилильных групп, поэтому для ускорения таких процессов необходимо использование катализаторов.

Известны способы получения полиорганосилоксанов гидролизом алкоксисиланов в присутствии кислот и оснований, однако для этих способов характерны неполная конверсия мономера и алкоксисилильных групп, необходимость использования растворителей, отсутствие селективной направленности процессов для образования
 5 продуктов заданной структуры в случае гидролиза диорганодиалкоксисиланов, наличие дополнительных стадий очистки продуктов от катализаторов (нейтрализация, фильтрация, отмывка), что приводит к снижению выхода и качества целевого продукта [Rankin, S. 29Si NMR study of base-catalyzed polymerization of dimethyldiethoxysilane / S. Rankin, A.V. McCormick // Magn. Reson. Chem. - 1999. - V. 37. - P. s27-s37; Sanchez, J. 29Si
 10 NMR Kinetic Study of Tetraethoxysilane and Ethyl-Substituted Ethoxysilane Polymerization in Acidic Conditions / J. Sanchez, S.E. Rankin, A.V. McCormick // Ind. Eng. Chem. Res. - 1996. - V. 35. - P. 117-129; Zhang, Z. Hydrolysis and Polymerization of Dimethyldiethoxysilane, Methyltrimethoxysilane and Tetramethoxysilane in Presence of Aluminum Acetylacetonate. A Complex Catalyst for the Formation of Siloxanes / Z. Zhang, S. Sakka. // J. Sol-Gel Sci. Technol.
 15 - 1999. - V. 16. - P. 209-220; Performance enhancement of polybenzoxazine by hybridization with polysiloxane / H. Ardhyananta, M. Wahid, M. Sasaki, T. Agag // Polymer. - 2008. - V. 49. - P. 4585-4591].

Известен способ получения линейных органополисилоксанов с концевыми гидроксильными группами гидролизом диалкоксисилана в присутствии соляной кислоты
 20 в течение 1 часа с последующим добавлением оксидов металла для нейтрализации катализатора, сушкой продукта над сульфатом магния и удалением спирта из продукта (патент Японии JP 2652307).

Недостатками способа является многостадийность, наличие отходов, неполная конверсия мономера, отсутствие селективности процесса.

Известен двухстадийный способ получения полиорганосилоксанов с концевыми гидроксисилильными группами (патент Японии JP 3079939), где на первой стадии проводят гидролитическую поликонденсацию органоалкоксисиланов в присутствии
 25 сульфокатионита в течение 4 часов и получают продукты с концевыми этоксисилильными группами, на второй стадии проводят гидролиз этих продуктов, прибавляя дополнительное количество воды.
 30

Недостатками способа являются неполная конверсия мономера, низкая молекулярная масса продукта, наличие дополнительных стадий очистки и выделения продукта.

Известен способ получения полиорганосилоксанов, заключающийся в проведении поликонденсации органоалкоксисиланов в муравьиной кислоте с использованием
 35 ионообменной смолы в качестве катализатора (Европейский патент EP 0431409).

Недостатками данного способа являются: низкая молекулярная масса продукта, отсутствие полной конверсии алкоксигрупп, продолжительность процесса в течение 3-4 дней, отсутствие возможности управления строением и составом продукта.

Известны способы гидролиза тетраалкоксисиланов в условиях сверхкритического CO₂ в присутствии катализаторов - неорганических и органических кислот, где
 40 CO₂ в присутствии катализаторов - неорганических и органических кислот, где сверхкритический CO₂ выступает в роли растворителя, что является преимуществом этих способов, так как после сброса давления газообразный CO₂ улетучивается, и не требуется дополнительных стадий удаления растворителей в отличие от вышеописанных
 45 способов (Moner-Girona, M.; Roig, A.; Molins, E.J. Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles Using Supercritical Solvents Sol-Gel Sci. Technol. 2003, 26, 645.; A. Rao, D. Bhagat Solid State Sciences 6 (2004) 945-952; патент США US 6670402). Однако CO₂ в указанных способах не является реагентом и не участвует в процессе

поликонденсации, его ключевая роль заключается в осушке геля, образовавшегося при взаимодействии тетраалкоксисилана и катализатора, и получении так называемого аэрогеля. Способы, в которых применяют сверхкритический CO_2 , не использовались для получения замещенных полиорганосилоксанов.

Известен способ получения полиорганосилоксанов путем гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, представляющей собой карбоновую кислоту, которая выступает одновременно в роли реагента, катализатора и растворителя, или смесь карбоновой кислоты и растворителя (RU 2006113775; Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко [и др.] // ДАН. - 2009. - Т. 424, №2. - С. 200-204). При этом количество карбоновой кислоты составляет от 3 до 20 моль на 1 моль алкоксисилана, а количество используемого растворителя в реакционной смеси - от 10 до 90 объемн. %. Продолжительность процесса варьируется от 5 до 20 часов в зависимости от числа алкокси-групп мономера. Выделение продукта в указанном способе осуществляют отгонкой легколетучих компонентов. Этот способ наиболее близок к предлагаемому способу по технической сущности и может рассматриваться как прототип.

Недостатками данного способа являются: наличие побочных продуктов - спирт, вода, сложный эфир карбоновой кислоты, что осложняет и замедляет выделение целевого полиорганосилоксана, необходимость использования больших объемов карбоновой кислоты, растворителя и большая продолжительность процесса по сравнению с продолжительностью гидролитической поликонденсации органохлорсиланов, которая протекает в непрерывном режиме.

Задачей заявляемого изобретения является создание эффективного технологичного способа получения полиорганосилоксанов из алкоксисиланов, который обеспечивал бы полную конверсию мономера при малой продолжительности процесса и в отсутствие органического растворителя.

Задача решается заявляемым способом получения полиорганосилоксанов путем поликонденсации алкоксисилана, причем поликонденсацию проводят в водной среде, насыщенной диоксидом углерода, под давлением от 150 до 350 атм в температурном интервале от 20 до 110°C. В качестве исходного алкоксисилана используют алкоксисилан, выбранный из соединений общей формулы $\text{R}^1_a \text{R}^2_b \text{Si}(\text{OR}^3)_{4-(a+b)}$, где

R^1 обозначает C_1 - C_4 алкил или C_6H_5 ;

R^2 обозначает C_1 - C_4 алкил;

R^3 обозначает C_1 - C_4 алкил;

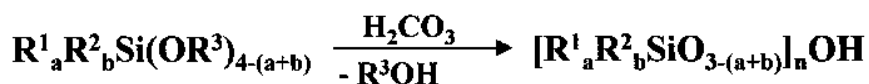
a равно 0, или 1, или 2;

b равно 0 или 1.

Время проведения поликонденсации зависит от структуры исходного алкоксисилана и составляет от 10 мин до 3 часов (Таблица 1).

В отличие от способа-прототипа, где гидролитическую поликонденсацию алкоксисиланов проводят в избытке карбоновой кислоты (RU 2006113775), в заявленном способе поликонденсацию алкоксисилана проводят в водной среде, насыщенной диоксидом углерода, под давлением от 150 до 350 атм и температуре от 20 до 110°C. Раствор диоксида углерода в воде при таких значениях температуры и давления характеризуется значением pH в диапазоне от 2,8 до 3,9, то есть представляет собой угольную кислоту, которая выступает в роли катализатора гидролитической поликонденсации мономера.

В общем виде гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в угольной кислоте может быть представлена следующей суммарной схемой:



где: R^1 обозначает C_1 - C_4 алкил или C_6H_5 ; R^2 обозначает C_1 - C_4 алкил; R^3 обозначает C_1 - C_4 алкил; a равно 0, или 1, или 2; b равно 0 или 1; n обозначает количество элементарных звеньев цепи.

Продолжительность гидролитической поликонденсации алкоксисилана в таких условиях составляет не более трех часов, тогда как в прототипе - от 5 до 20 часов. Конечный продукт поликонденсации состоит из полиорганосилоксана, спирта, воды и диоксида углерода, что упрощает выделение целевого продукта. Диоксид углерода самопроизвольно удаляется из реактора при сбросе давления, оставшиеся компоненты представляют собой гетерофазную систему, состоящую из целевого полиорганосилоксана и водно-спиртового слоя. После отделения водно-спиртового слоя силоксановый слой анализируют с помощью ГЖХ, ГПХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Таким образом, выделение целевого продукта не требует операций, связанных с удалением растворителя и большого избытка кислоты (как в прототипе). Целевой полиорганосилоксан получают с количественным выходом. На примере дифункциональных алкоксисиланов показана возможность управления структурой продукта. Так, повышение температуры поликонденсации диметилдиэтоксисилана от 60°C (пример 1, Таблица 1) до 110°C (пример 5, Таблица 1) приводит к увеличению выхода линейных полиорганосилоксанов от 57 до 88%.

Технический результат, достигаемый в заявленном изобретении, заключается в значительном сокращении длительности процесса при полной конверсии мономера; проведении поликонденсации без использования органического растворителя; в менее трудоемком выделении целевого продукта и возможности управления строением образующегося продукта.

Анализ продукта после сброса давления и отделения водно-спиртового слоя проводили методами ГЖХ, ГПХ, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

На Фиг. 1 приведен ^1H ЯМР-спектр реакционной смеси, полученной в примере 1 после сброса давления. Для определения количества концевых гидроксильных групп проводили блокирование полученного продукта диметилвинилхлорсиланом в условиях, обеспечивающих их полную конверсию.

На Фиг. 2 приведен ^1H ЯМР спектр заблокированного полидиметилсилоксана из примера 4. Содержание винилдиметилсилильных групп и, соответственно, гидроксильных групп определяют по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов метальных групп у атомов кремния в области $\delta=0,06$ м.д. и протонов винильных групп в области $\delta=5,9$ м.д.

Молекулярно-массовое распределение полученных образцов определяли ГПХ-анализом образцов, а состав летучих полиорганосилоксанов определяли методом ГЖХ. В качестве примера на Фиг. 3 приведена ГЖХ-кривая для примера 3, которая типична для примеров 1-6. На Фиг. 4 представлены ГПХ-кривые продуктов, полученных в примерах 4 и 5.

Условия получения и результаты исследования полученных полиорганосилоксанов представлены в Таблице 1.

Изобретение иллюстрируется приведенными ниже примерами его осуществления.

Пример 1. Поликонденсация $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ в среде угольной кислоты.

В автоклав объемом 20 мл помещают 10 мл диметилдиэтоксисилана и 5 мл воды Milli-Q. Затем в автоклав подают CO_2 при давлении 150 атм. С помощью электронного термостата задают температуру внутри автоклава, равную 60°C . Процесс проводят в течение 3 часов. Затем давление сбрасывают, отделяют водно-спиртовой слой.

Силоксановый слой анализируют с помощью ГЖХ, ГПХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Выход полидиметилсилоксана количественный. ГЖХ: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ - 3%, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$

- 33%, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$ - 7%, $\text{HO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-\text{H}$ - 57%. ГПХ: $M_p=500$. По данным ^1H ЯМР продукт содержит 1,2 масс. % остаточных EtO-групп (по соотношению сигналов

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi-}$ и $\text{CH}_3\text{Si-}$ групп). ИК-спектр (CCl_4), ν/cm^{-1} : 3300 (SiOH). Количество

гидроксильных групп, определенное после блокирования диметилвинилхлорсиланом, составляет 9,2 масс. %.

Примеры 2-8. Поликонденсацию алкоксиланов в примерах 2-8 осуществляют по методике, аналогичной описанной в Примере 1. Условия получения и результаты исследования полученных полиорганосилоксанов представлены в Таблице 1.

Таким образом, предлагаемый способ обладает следующими преимуществами:

- он позволяет получать полиорганосилоксаны различного строения, в частности линейные или циклические полидиметилсилоксаны и регулировать строение образующегося продукта;

- при этом значительно сокращается время поликонденсации;

- нет необходимости добавлять органический растворитель и катализатор;

- менее трудоемкое выделение целевого продукта;

- способ более технологичен, чем прототип.

Таблица 1

№ п/ п	Условия конденсации				Характеристика продукта			
	Мономер	P, атм	T, °C	Продолжитель ность, мин	Конверсия мономера, %	Кол-во OAlk _{остат} , % масс	Кол-во ОН- групп, % масс.	Соотношение цикл/лин
1	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	150	60	180	100	1,2	9,2	43/57
2	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	150	60	60		8,6	9,1	35/65
3	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	150	60	10		2,5	6,0	16/84
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	350	60	180		2,6	11,8	44/56
5	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	150	110	60		3,7	8,2	12/88
6	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	350	60	60		6,5	9,6	37/63
7	$(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	150	110	60		2,3	7,2	-
8	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	150	20	60		6,0	3,6	40/60

Формула изобретения

Способ получения полиорганосилоксанов путем поликонденсации алкоксисилана, выбранного из алкоксисиланов общей формулы $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{Si}(\text{OR}^3)_{4-(a+b)}$, где

R^1 обозначает C_1 - C_4 алкил или C_6H_5 ;

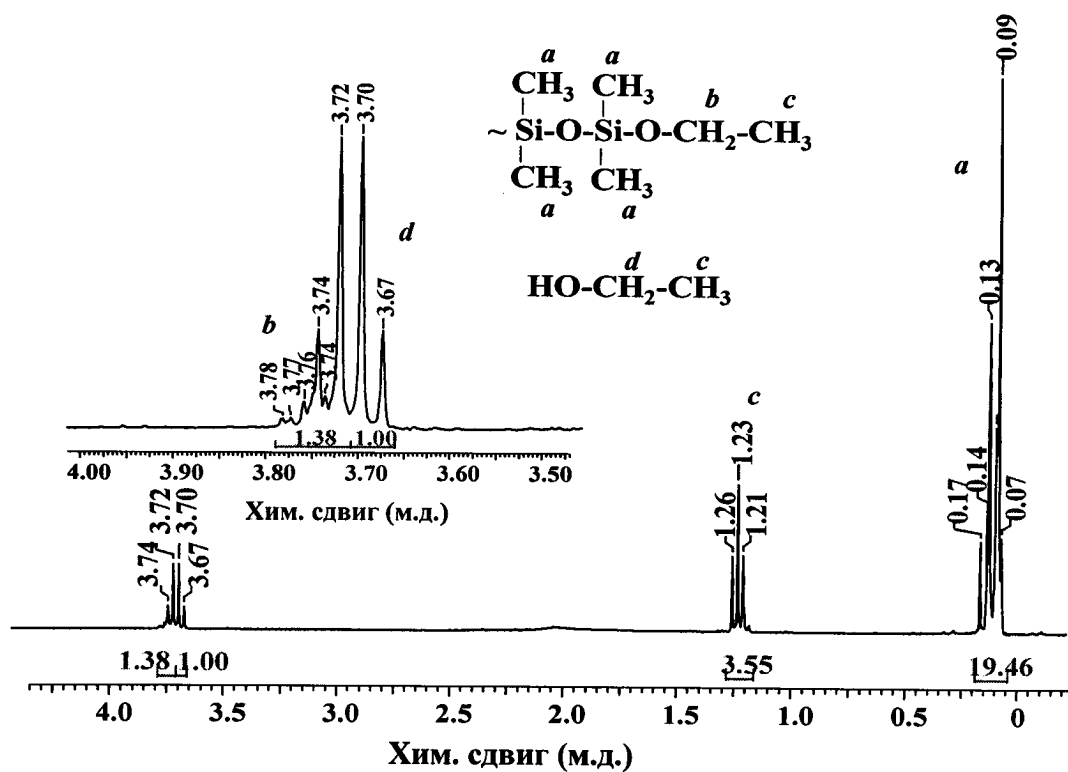
R^2 обозначает C_1 - C_4 алкил;

R^3 обозначает C_1 - C_4 алкил;

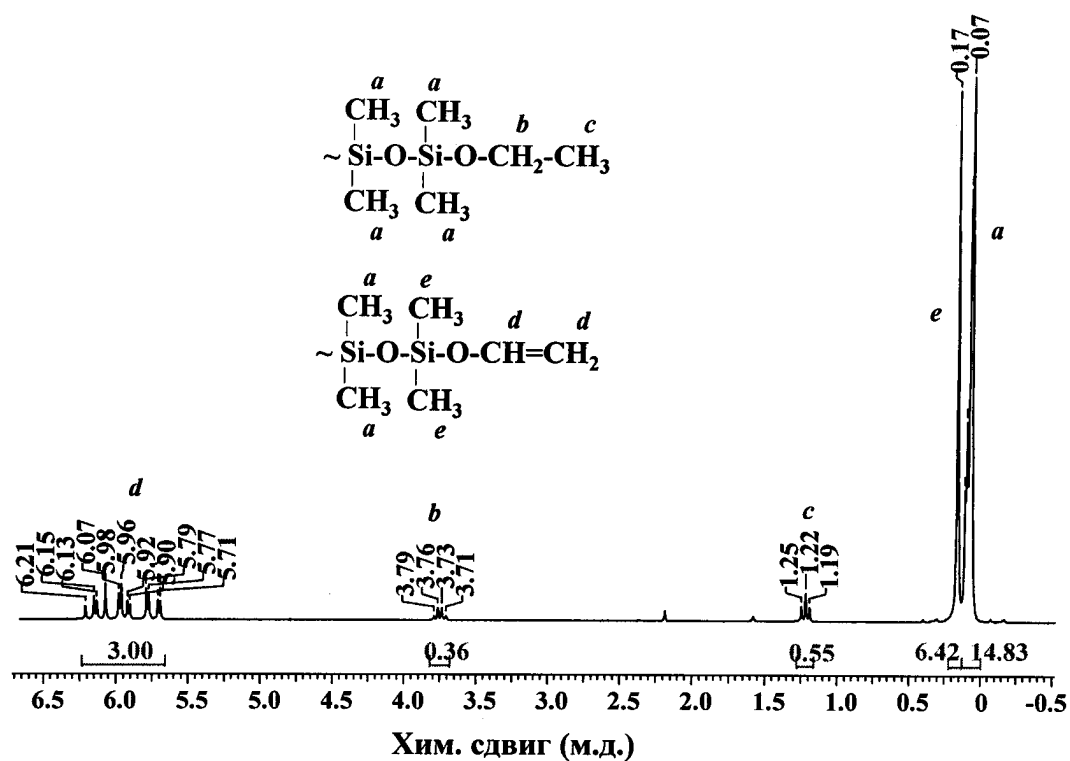
a равно 0, или 1, или 2;

b равно 0 или 1,

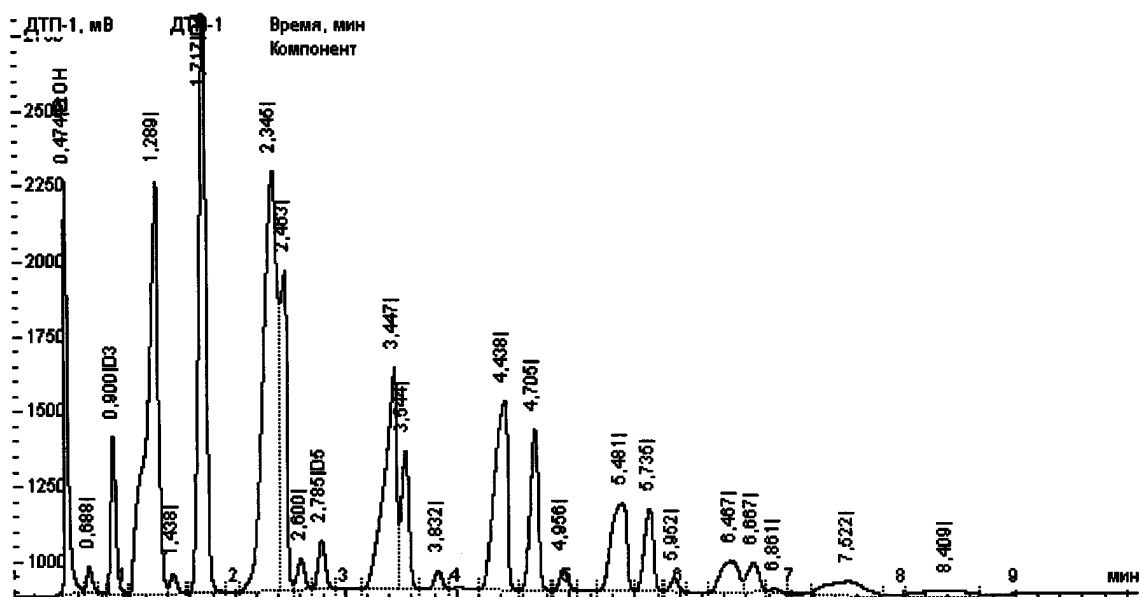
отличающийся тем, что поликонденсацию проводят в водной среде, насыщенной диоксидом углерода, под давлением от 150 до 350 атм в температурном интервале от 20 до 110°C.



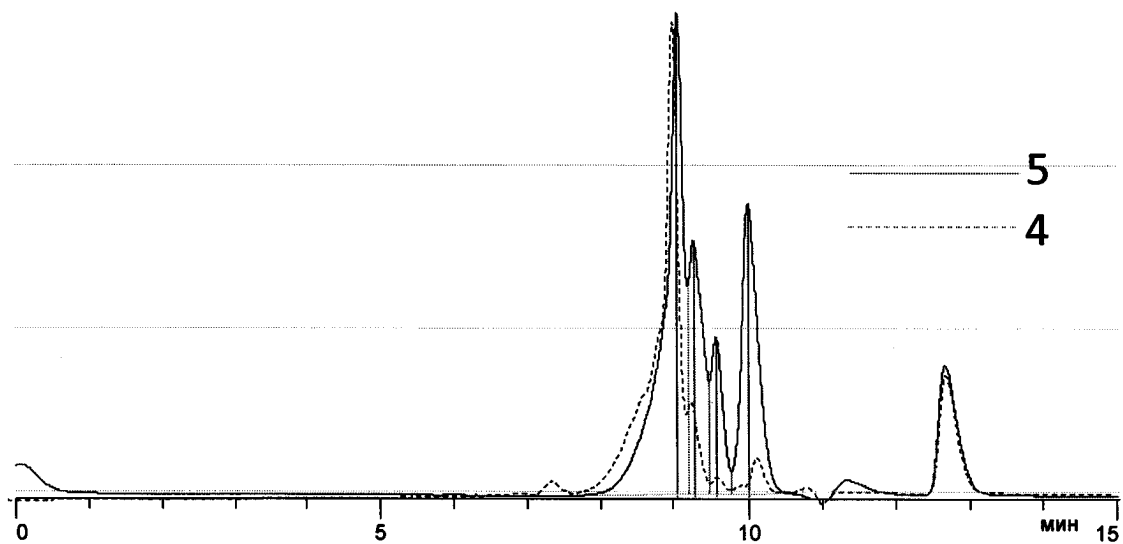
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг.4