



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 37/04 (2021.02); B01J 31/1608 (2021.02); B01J 31/1845 (2021.02); B01J 23/42 (2021.02); C08G 77/38 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2019106779, 12.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.03.2019

Дата регистрации:
24.05.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.03.2019

(43) Дата публикации заявки: 15.09.2020 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 24.05.2021 Бюл. № 15

Адрес для переписки:

420032, Респ. Татарстан, г. Казань, а/я 609,
Халиуллин Р.Р., Зарипов Р.Ф.

(72) Автор(ы):

Лукин Руслан Юрьевич (RU),
Яхваров Дмитрий Григорьевич (RU),
Сухов Александр Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ОКТИУМ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6030919 A1, 29.02.2000. Д.А. де
Векки, Н.К. Скворцов. Каталитическое
гидросилирование в силоксановых системах
(обзор). Дата поступления 16 февраля 2009.
RU 2644153 C1, 08.02.2018. RU 2008970 C1,
15.03.1994. US 3419593 A1, 31.12.1968.

(54) Катализатор аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых каучуков и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения платиносодержащего катализатора, и катализаторам, полученным данным способом, которые могут быть применены в промышленном производстве силиконовых резин и компаундов. В качестве компонентов берут гексахлороплатинат водорода, 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и гидрокарбонат натрия. Гексахлороплатинат водорода помещают в круглодонную трехгорлую колбу, оснащенную системой подачи азота, и добавляют 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан. После чего смесь продувают азотом, проводят трехкратный цикл вакуумирования - подачи азота и проводят нагревание при температуре 57°C при постоянном перемешивании. После добавляют гидрокарбонат натрия и нагревают при 57°C для нейтрализации полученного раствора. Смесь фильтруют на нутч-фильтре. Конечным продуктом является раствор комплекса платины вида $Pt_2(dvtms)_3$ (dvtms - 1,3-

дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан). Далее в токе азота проводят смешение раствора, полученного в ходе 1 этапа синтеза, с раствором фосфина в толуоле или ксилоле из ряда R_2PR' , где R - циклогексил, трет-бутил-, R' - 2'-(N,N-диметиламино)бифенил, 2',4',6'-трис(изопропил)бифенил, 2',6'-ди(метокси)бифенил, o-бифенил в 12 мл толуола. Полученный раствор перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 24 ч. Катализатор, полученный вышеописанным способом, включает комплекс платины (0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и диалкилбиарилфосфином формулой $[LPt(dvtms)]$, где L представляет собой лиганд из ряда - 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенил, 2-(дициклогексилфосфино)бифенил, 2-

дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино) бифенил. Техническим результатом является отсутствие процесса образования коллоидной платины в ходе каталитического процесса, высокая активность катализатора при

относительно низких концентрациях, оптимальный срок жизни в силиконовых резиновых смесях, устойчивость катализатора к разложению под действием света и повышенная технологичность процесса. 2 н.п. ф-лы, 3 табл., 1 ил., 9 пр.

R U 2 7 4 8 3 3 0 C 2

R U 2 7 4 8 3 3 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01J 37/04 (2021.02); B01J 31/1608 (2021.02); B01J 31/1845 (2021.02); B01J 23/42 (2021.02); C08G 77/38 (2021.02)

(21)(22) Application: 2019106779, 12.03.2019

(24) Effective date for property rights:
12.03.2019

Registration date:
24.05.2021

Priority:

(22) Date of filing: 12.03.2019

(43) Application published: 15.09.2020 Bull. № 26

(45) Date of publication: 24.05.2021 Bull. № 15

Mail address:

420032, Resp. Tatarstan, g. Kazan, a/ya 609,
Khaliullinu R.R., Zaripovu R.F.

(72) Inventor(s):

Lukin Ruslan Yurevich (RU),
Yakhvarov Dmitrij Grigorevich (RU),
Sukhov Aleksandr Vyacheslavovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"OKTIUM" (RU)

(54) CATALYST FOR ADDITIVE VULCANIZATION OF VINYL-CONTAINING POLYDIMETHYLSILOXANE RUBBERS AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing a platinum-containing catalyst, and catalysts obtained by this method, which can be used in the industrial production of silicone rubbers and compounds. Hydrogen hexachloroplatinate, 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and sodium bicarbonate are taken as components. Hydrogen hexachloroplatinate is placed in a three-necked round-bottom flask equipped with a nitrogen supply system and 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane is added. After that, the mixture is purged with nitrogen, a threefold cycle of evacuation – supply of nitrogen is carried out and heating is carried out at a temperature of 57°C with constant stirring. Then sodium bicarbonate is added and heated at 57°C to neutralize the resulting solution. The mixture is filtered on a Nutsche filter. The final product is a solution of a platinum complex of the type $Pt_2(dvtms)_3$ (dvtms - 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane). Next, in a stream of nitrogen, the solution obtained during stage 1 of the

synthesis is mixed with a solution of phosphine in toluene or xylene from the R_2PR' series where R is cyclohexyl, tert-butyl-; R' - 2'- (N,N-dimethylamino) biphenyl, 2', 4', 6'-tris (isopropyl) biphenyl, 2', 6'-di (methoxy) biphenyl, o-biphenyl in 12 ml of toluene. The resulting solution is stirred and kept at room temperature for 24 hours. The catalyst obtained by the above method includes a complex of platinum (0) with 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and dialkylbiarylphosphine of the formula $[LPt(dvtms)]$ where L is a ligand from the series -2-dicyclohexylphosphino-2', 4', 6'-triisopropylbiphenyl, 2-di-tert-butylphosphino-2', 4', 6'-triisopropylbiphenyl, 2-(di-tert-butylphosphino) biphenyl, 2-(dicyclohexylphosphino) biphenyl, 2-dicyclohexylphosphino-2', 6'-dimethoxybiphenyl, 2-dicyclohexylphosphino-2'-(N,N-dimethylamino) biphenyl.

EFFECT: absence of the formation of colloidal platinum during the catalytic process, high catalyst

activity at relatively low concentrations, optimal life in silicone rubber compounds, resistance of the catalyst to decomposition under the influence of light, and

improved processability.
2 cl, 3 tbl, 1 dwg, 9 ex

R U 2 7 4 8 3 3 0 C 2

R U 2 7 4 8 3 3 0 C 2

Изобретение относится к способу получения платиносодержащего катализатора, и катализатору, полученным данным способом, которые могут быть применены в промышленном производстве силиконовых резин и компаундов.

На дату подачи заявки в мире существует проблема получения катализаторов для аддитивной вулканизации полидиметилсилоксановых каучуков с заданным параметром времени вулканизации при комнатной температуре, стабильности к реакции разложения под действием кислорода воздуха и облучения прямыми солнечными лучами, высоким значением степени сшивки (характеризуется числом C-Si - связей, образованных путем реакции между Si-CH=CH₂ и Si-H группами модифицированных

полидиметилсилоксановых полимеров, приходящихся на общий количество многомерных звеньев в полимерах), отсутствием процесса образования коллоидной платины (платиновой черни) в ходе вулканизации.

Далее заявителем приведен анализ уровня техники в исследуемой области.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлены катализаторы, основанные на комплексах платины (0) и полученные с использованием триорганофосфинов и органофосфитов по патенту US 4256616 (1981), Int. C1 C08K 5/00. Platinum complexes for silicone compositions (Платиновые комплексы для силиконовых композиций) / Masayuki Hatanaka, Shigeru Nagashima. -№ US 05/962,869; Date of patent 17.03.1981; PCT filed 22.11.1978. -7 с. Сущностью являются платиновые комплексы для силиконовых композиций, которые ингибируются при комнатной температуре и быстро отверждаются при повышенных температурах. Известное техническое решение в отношении способа получения заключается в одновременном выполнении смешивания трех компонентов (а), (b) и (с) в соответствии с описанными ниже характеристиками (требованиями) (описание способа взято заявителем из текста описания):

- (а) 100 частей по массе винилсодержащего полидиорганосилоксана, имеющего вязкость от 500 до 300000000 сП при 25°C, где, кроме винильных органо групп, могут быть галогенированные и алкильные группы;

-(b) сополимер полидиметилсилоксана и полиметилсилоксана, имеющий вязкость в диапазоне от 5 до 5000 сП при 25°C, где органические заместители в диметилсилоксановых звеньях выбирают из одновалентных углеводородных радикалов, и галогенированных одновалентных радикалов;

- (с) от 0,0001 до 0,2 частей по массе комплекса платины с триоргно-фосфорными лигандами с нулевой степенью окисления, имеющего формулу (R₁R₂R₃P)P₄t, где R являются одинаковыми или различными группами, выбранными из класса, состоящих из одновалентных углеводородов или алкокси-групп, и от 0,1 до 20 частей по массе соли двухвалентного олова в виде карбоксилатов или галогенидов.

Таким образом, указанная резиновая смесь, содержащая известный платиновый(е) катализатор(ы) общей формулы [(R)₃P]₄Pt, где R представляют одинаковые или разные группы, выбранные из класса, состоящего из одновалентных углеводородных радикалов и их смеси, а также от 0,1 до 20 частей по массе соли двухвалентного олова, выбранного из группы, состоящей из галогенидов и карбоксилатов олова платина-фосфорного комплекса.

При этом следует обратить внимание на то, что в известном техническом решении используется добавление платиновых катализаторов в концентрации от 10 до 200 частей, приходящихся на миллион частей резиновой смеси, состоящих (катализаторов) из приведенных выше компонентов (а), (b) и (с).

То есть, в известном техническом решении в качестве катализаторов вулканизации

используются комплексы $[(CH_3)_3P]_4Pt$, $[(C_4H_9)_3P]_4Pt$, $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$, $[(CH_3O)_3P]_4Pt$, $[(C_6H_5O)_3P]_4Pt$, $[(C_4H_9O)_3P]_4Pt$, $[(p-ClC_6H_4O)_3P]_4Pt$, $[(C_2H_5)_2(C_6H_5)P]_4Pt$, $(C_6H_5)_3P[(p-ClC_6H_4O)_3P]_3Pt$, $[(C_2H_5O)_2(C_6H_5O)P]_4H$.

Недостатком известного технического решения в отношении способа, по мнению заявителя, является низкая технологичность и высокая трудоемкость процесса получения катализатора, что отрицательно сказывается на стоимости получаемой резины (т.е. на дороговизне технологии, приводящей к высокой стоимости конечного продукта - силиконовых компаундах).

Недостатком изобретения является то, что используемые катализаторы невозможно применить для силиконовых компаундов холодной вулканизации из-за времени вулканизации больше 12 часов во всех примерах.

Таким образом, заявленное техническое решение по сравнению с аналогом является более технологичным, менее затратным, при одновременном повышении его (заявленного катализатора) эффективности при использовании по назначению - для получения промышленных силиконовых компаундов.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлено изобретение по патенту US 3516946 (1970), Int. C1 C08K 5/56, B01J 31/22. Platinum catalyst composition for hydrosilation reactions (Платиновая каталитическая композиция для реакций гидросиликации). Сущностью является платиновый катализатор общей формулы $PtCl_3$ (олефин), где олефин представляет собой молекулу линейного альфа-олефина с числом атомов углерода от 2 до 5, либо циклический органополисилоксан с числом атомов кремния от 3 до 5. Циклическими силоксанами могут быть 1,3,5-тривинил, 1,3,5-триметилциклотрисилоксан, 1,3,5,7-тетравинил, 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксан. Известные комплексы получают при нагревании тетрахлолоплатината натрия (II) с вышеуказанными олефинами при 50°C.

Таким образом, в известном техническом решении описаны комплексы платины с 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксаном. В типичном примере к 4.5 частям $(C_2H_4)_2PtCl_2$ прибавляют 295.5 частей 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана с последующим нагреванием.

Недостатком известного технического решения в отношении способа получения является необходимость добавления избытка 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана, что является нежелательным фактором, так как избыток 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана понижает прочность резин и снижает электрическое сопротивление, то есть приводит к снижению качественных показателей целевого продукта - силиконовых резин.

Недостатком известного технического решения в отношении катализатора является низкая стабильность катализатора при хранении, связанная с образованием коллоидной платины при воздействии солнечных лучей а также разбавлении раствора. Образование коллоидной платины приводит к дезактивации катализатора, что приводит к невозможности протекания процесса вулканизации и потемнению силиконовых компаундов, связанная с тем, что коллоидная платина имеет черную окраску.

Наиболее близким по назначению и по технической сущности в отношении заявленных способа и катализатора, выбранным заявителем в качестве прототипа, является изобретение по патенту US 6030919 от 16.02.2000 г. - «Способ получения катализатора реакции гидросилилирования и катализатор, полученный этим способом», принадлежащей американской компании General Electric. Сущность способа получения платиносодержащего катализатора заключается в том, что выполняют смешивание

гексахлороплатиновой кислоты, алкенилполисилоксана и циклоалкенилполисилоксана при температурах от 25 до 90°C, проводят обработку основанием в виде гидрокарбоната натрия для удаления химически связанного галогена, выполняют разделение смеси и фильтрование осадка хлорида натрия и извлечение этанольного раствора.

5 Таким образом, известный способ по прототипу основан на использовании катализаторов в форме комплексов платины с винилсилоксанами, в котором атомы исходного хлора удалены совместно с осадком - в виде твердого осадка хлорида натрия. В прототипе катализатор получают при взаимодействии платиносодержащего реагента с алкенилсилоксаном, имеющим общую формулу:

10 Получаемые комплексы платины(0) имеют формулу:, где R представлен такими радикалами, как метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, ок-тил, винил, аллил, изобутенил а также циклоалкил или арил. При приготовлении смеси соотношение количества алкенильных групп и количества атомов платины более 1, т.е. в составе катализатора наблюдается избыток алкенильных групп, которые, ингибируя процесс
15 вулканизации каучука при нормальных условиях, обеспечивают равномерность сшивки целевой резины.

При этом, для выделения катализатора используют разделение силоксановой и этанольной части полученной смеси. Принимая потерю платины в виде полученных комплексов при удалении силоксановой части, в заявленном техническом решении
20 используется использование лишь силоксанового раствора на стадии восстановления гексахлороплатината водорода до винилсилоксановых комплексов платины(0). Данный процесс предотвращает потерю платины.

Также в процессе синтеза катализатора возникают побочные реакции разложения целевого комплекса платины (0) при температуре в смеси выше 60°C что приводит к
25 потере платины и ухудшает оптические и механические свойства конечных продуктов - силиконовых компаундов и композитов. В заявленном техническом решении процессы разложения катализатора в ходе стадии его синтеза отсутствуют за счет добавления к реакционной смеси фосфиновых лигандов.

Также получаемый в прототипе катализатор склонен к образованию осадка
30 металлической платины под действием света, температур выше 60°C и аэробных условий. Также для заявленного в прототипе катализатора характерно разложение с образованием осадка коллоидной платины при разбавлении раствора. Образование металлической и коллоидной платины в катализаторе дезактивирует катализатор и делает его неспособным к катализу реакции аддитивной вулканизации винилсодержащих
35 полидиметилсилоксановых каучуков. В заявленном техническом решении формула катализатора предотвращает данные процессы за счет прочной связи между центральным атомом платины и диалкилбиарилфосфиновым лигандом, добавляемым к винилсилоксановому раствору комплекса платины в мольном соотношении платина : лиганд = 1:1.

40 Также полученный по прототипу катализатор имеет слишком короткий период жизни в силиконовых компаундах, варьирующийся от 1 до 10 минут, что ограничивает масштабируемое применение, так как смесь получаемая при смешивании части компаунда содержащего платиновый катализатор и вторую часть, содержащую сшивающий компонент в виде силиконового полимера с Si-H группами будет
45 претерпевать преждевременную вулканизацию в таре для хранения и дозирования. В итоге, подобные нежелательные процессы приводят к увеличению расхода силиконовых компаундов и увеличению вероятности возникновения бракованных изделий, из-за потери равномерного распределения степени вулканизации в вулканизате.

Более кратко, сущностью прототипа по способу получения катализатора аддитивной вулканизации является нагревание раствора гексахлороплатината водорода в этаноле с избытком винилсодержащего органокремниевого материала, такого как 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинил-дисилоксан, что приводит к образованию комплексов платины (0) с винилсодержащими лигандами с дальнейшим разделением двух растворов на делительной воронке.

Недостатками известного изобретения по прототипу в отношении способа являются:

- Необходимость разделения этанольной части (целевого продукта) от силоксановой части раствора (последний является отходом производства) для выделения целевого катализатора (этанольной части), что приводит к потере комплексов платины в виде силоксанового раствора, т.к. целевой продукт находится в этанольной части раствора.

- Наличие побочной реакции разложения целевого комплекса и образования осадка платины в ходе синтеза, что приводит к потере платины и ухудшает оптические и механические свойства конечных продуктов - силиконовых компаундов и композитов.

Недостатками известного изобретения по прототипу в отношении катализатора являются:

- Склонность к образованию осадка металлической платины под действием света, температур выше 60°C и аэробных условий.

- Короткое время вулканизации в силиконовых смесях (от 1 до 10 минут), что приводит к преждевременной вулканизации в таре, и потерей равномерности распределения степени вулканизации в материале.

Задачей заявленного технического решения является устранение недостатков прототипа, в отношении способа и катализатора, а именно - разработка нового способа получения катализатора аддитивной вулканизации на основе комплексов платины (0) с диалкилбиарилфосфиновыми лигандами и катализатора, получаемого заявленным способом, обеспечивающего в целом:

- Срок жизни силиконовых резиновых смесей, полученных после смешения двух компонентов, для производства вулканизатов в области от 10 минут до 6 часов.

- Устойчивость катализатора к разложению под действием света и высоких температур

- Высокую активность катализатора при относительно низких концентрациях

- Предотвращение процесса образования коллоидной платины в ходе каталитического процесса

Кроме этого, заявленное техническое решение характеризуется:

- отсутствием необходимости выделения промежуточных соединений платины в чистом виде, так как все стадии синтеза протекают в растворе,

что приводит к снижению стоимости катализатора, и, вследствие этого, себестоимости конечных силиконовых резин.

- Повышением технологичности получения катализатора, при одновременном повышении эффективности процесса аддитивной вулканизации.

- Оптимальный срок жизни силиконовых резиновых смесей, полученный при смешении компонента, содержащего катализатор, и компонента, содержащего сшивающий компонент (сополимер диметилсилоксана и метилгидросилоксана, и терминированный триметилсилильными группами)

Растворимостью полученных комплексов в органических растворителях и полидиметилсилоксановых полимерах.

- Возможностью выделения комплекса платины (0) в виде твердого вещества, и хранения в чистом виде, что позволяет изготавливать растворы катализатора в любой

момент не только в толуоле, но и в ксилоле и тетра-метилциклотетрасилоксане, что расширяет область полимерных составов и способно избавить силиконовые компаунды от нежелательного запаха толуола.

Задача решается и технический результат достигается:

5 1. Способом получения катализатора аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых каучуков, заключающегося в том, что в качестве
компонентов берут гексахлороплатинат водорода, 1,3-дивинил-1,1,3,3-
тетраметилдисилоксан и гидрокарбонат натрия. Гексахлороплатинат водорода
помещают в круглодонную трехгорлую колбу, оснащенную системой подачи азота, и
10 добавляют 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан. После чего смесь продувают
азотом, проводят трехкратный цикл вакуумирования - подачи азота и проводят
нагревание при температуре 57°C при постоянном перемешивании. После добавляют
гидрокарбонат натрия и нагревают при 57°C для нейтрализации полученного раствора.
Смесь фильтруют на нутч-филтре. Конечным продуктом является раствор комплекса
15 платины вида $Pt_2(dvtms)_3$ (dvtms - 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан). Раствор
имеет темно-оранжевую окраску (катализатор 1). 1H ЯМР: 3,50 м (6H); 3,16 м (4H);
2,98 м (4H); 2,73 м (2H), 2,62 м (2H), 0,225 с (24H); 0,207 с (24H); -0,157 (12 H). ^{13}C { 1H }
ЯМР: 57,46; 56,65; 56,41; 55,87; 55,49; 55,39. ESI $[M+]=381.5$. Далее, в токе азота проводят
20 смешение раствора, полученного в ходе 1 этапа синтеза с раствором фосфина в толуоле
или ксилоле из ряда (R_2PR' , где R - циклогексил, трет-бутил-; R' - 2'-(N,N-диметиламино)
бифенил, 2',4',6'-трис(изопропил)бифенил, 2',6'-ди(метокси)бифенил, о-бифенил в 12 мл
толуола. Полученный раствор тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной
температуре в течение 24 ч.

25 2. Катализатором для аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых каучуков, полученным по способу по п. 1, состав которого
включает комплекс платины(0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и
диалкилбифенилфосфином формулой $[LPt(dvtms)]$, где L представляет собой лиганд из
ряда - 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-ди-трет-бутилфосфино-
2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенил, 2-
30 (дициклогексилфосфино)бифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил,
2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил.

Техническим результатом является создание группы изобретений, объединенных
единым изобретательским замыслом, а именно - создание нового способа получения
катализатора аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых
35 каучуков, а также собственно катализатора аддитивной вулканизации винилсодержащих
полидиметилсилоксановых каучуков, обеспечивающего отсутствие процесса образования
коллоидной платины в ходе каталитического процесса, высокую активность
катализатора при относительно низких концентрациях (<20 частей на миллион),
оптимальный срок жизни в силиконовых резиновых смесях, устойчивость катализатора
40 к разложению под действием света и повышенную технологичность процесса за счет
использования устойчивых к окислению и легко дозируемых реагентов.

Кроме этого, обеспечивается возможность поставки высокотехнологичного продукта
в страны СНГ и зарубежные страны в силу наличия патентной чистоты (отсутствие
45 попадания под действующие патенты в третьих странах).

Заявленное техническое решение поясняется Фиг. 1.

На Фиг. 1 представлена кривая зависимости количества теплоты, выделяющейся в
единицу времени, от температуры 1 гр образца.

Структура полученных заявленным способом катализаторов, а также полупродуктов

доказана с помощью ^1H , ^{13}C , ^{31}P - ЯМР спектроскопии, а также, методами рентгеноструктурного анализа.

После выделения раствора в первой стадии способа получения катализатора, в ^1H ЯМР спектре наблюдается набор сигналов: 3,64-3,40 мультиплет (3H), 3,23-3,09 мультиплет (2H), 3,12-3,05 мультиплет (2H), 2,87-2,56 мультиплет (2H), -0,57 с (3H), -0,45 с (3H), -0,24 с (3H), -0,15 с (3H), 0,20 с (3H), 0,22 с (3H). Полученные данные соответствуют структуре комплекса платины формулы $\text{Pt}_2((\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si})_2\text{O})_3$.

При прибавлении диалкилбиарилфосфинового лиганда к раствору комплекса, полученного в первой стадии в спектре ^{31}P для каждого типа лиганда наблюдается появление характерного сигнала, состоящего из синглета с двумя сателлитами, вызванными спин-спиновым расщеплением ядер атома фосфора ядрами платины, что подтверждает образование координационной связи платина-фосфор.

В основе заявленного технического решения лежит технологический процесс, состоящий из двух стадий превращения гексахлороплатината водорода в соединения платины (0), содержащие диалкилбиарилфосфиновые лиганды.

Диалкилбиарилфосфиновые лиганды представляет собой соединения, содержащие атом фосфора, соединенный с двумя алкильными радикалами и одним биарильным, и способные координироваться с центральным атомом связи платина-фосфор. В заявленном техническом решении лигандами являются такие соединения, как: 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенил, 2-(дициклогексилфосфино)бифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил.

Первой стадией является конверсия гексахлороплатината водорода в винилсилоксановый комплекс платины(0) $\text{Pt}_2((\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si})_2\text{O})_3$ (схема 1). Реакция протекает при температуре 57°C , для нейтрализации образующегося хлороводорода в систему вводится гидрокарбонат натрия.

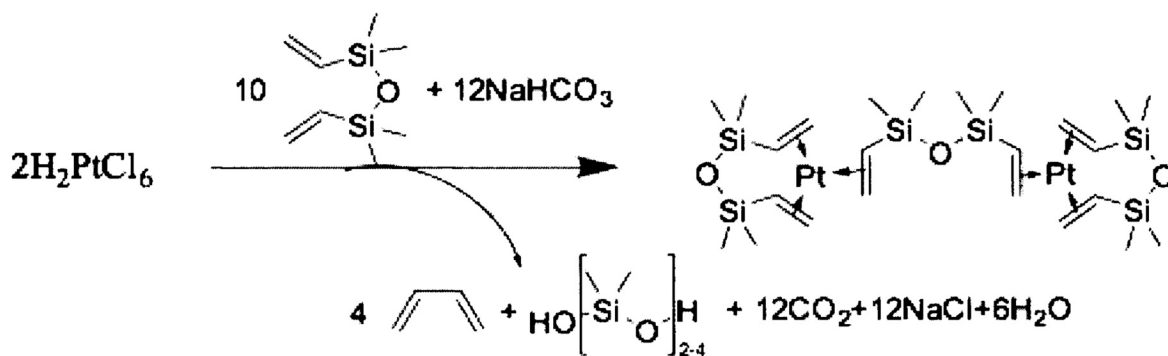


Схема 1. Реакция гексахлороплатината (IV) водорода с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и гидрокарбонатом натрия при 57°C .

На второй стадии полученный по схеме 1 комплекс платины с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном конвертируют в комплекс формулой $[\text{LPt}(\text{dvtms})]$, где L представляет собой фосфиновый лиганд лиганд из ряда - 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенил, 2-(дициклогексилфосфино)бифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил (схема 2). Готовый катализатор представляет собой раствор готовой формулы в толуоле или ксилоле.



Схема 2. Реакция винилсилоксанового комплекса $\text{Pt}_2((\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si})_2\text{O})_3$ с фосфиновым лигандом ($\text{PR}_2\text{R}'$ - фосфин из ряда: 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенил, 2-(дициклогексилфосфино)бифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил).

Важно отметить, что для использования в силиконовых компаундах целесообразно использовать катализатор в виде раствора полученного в п. 2 комплекса в толуоле или ксилоле. Использование данных растворителей обеспечивает гомогенизацию катализатора в полидиметилсилоксанах и предотвращает расслаивание фаз, как это могло быть в случае использовать полярных растворителей, таких как: изопропанол, этанол, вода. Это позволит значительно продлить срок хранения силиконовых компаундов и обеспечит максимально равномерное распределение катализатора по массе. Массовая доля катализатора платины равна

Пример 1. Способ получения заявленного катализатора с использованием 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенила

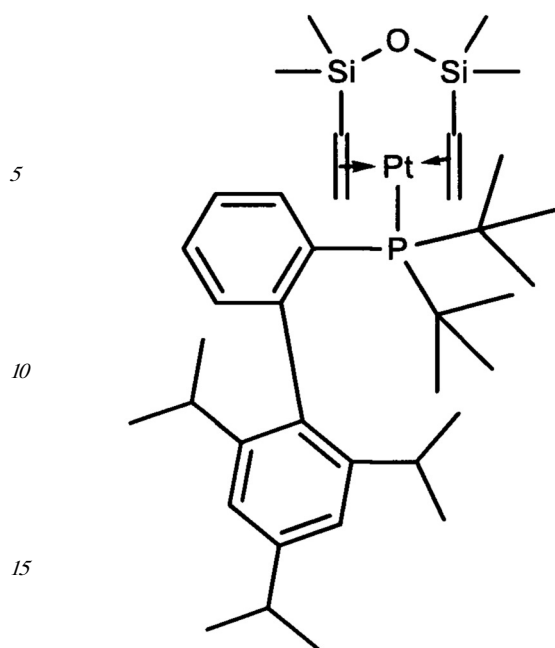
1. В круглодонную трехгорлую объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой наливают помещают 1.0 г (1.93 ммоль) гексагидрата гексахлороплатината (IV) водорода ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$) и 14 мл (52.0 ммоль) 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с последующим перемешиванием и нагреванием при температуре 57°C с обратным холодильником и постоянным перемешивании на магнитной мешалке. Нагревание продолжают в течение 2 часов. После чего смесь охлаждают до комнатной температуры.

2. К раствору, полученному в п. 1 в раствор помещают 0.973 г (11.6 ммоль) гидрокарбоната натрия. И продолжают нагревание с перемешиванием при 57°C в течение 1 часа.

3. Смесь, полученную в п. 2 пропускают через фильтр и промывают 0.2 мл 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Полученный раствор является целевым продуктом: содержит 2.0-2.8% мас. платины и представляет собой светло-желтую жидкость (катализатор 1).

4. 200 мкл. раствора, полученного в п. 3 переносят в виллу с заворачивающейся крышкой и приливают 500 мкл. раствора 0.137 г (0.3216 ммоль) 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенила.

Структура полученного соединения:



ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta=92.28$ ($J_{\text{P-Pt}}=3658$ Hz), $\delta=91.14$ ($J_{\text{P-Pt}}=3635$ Hz)

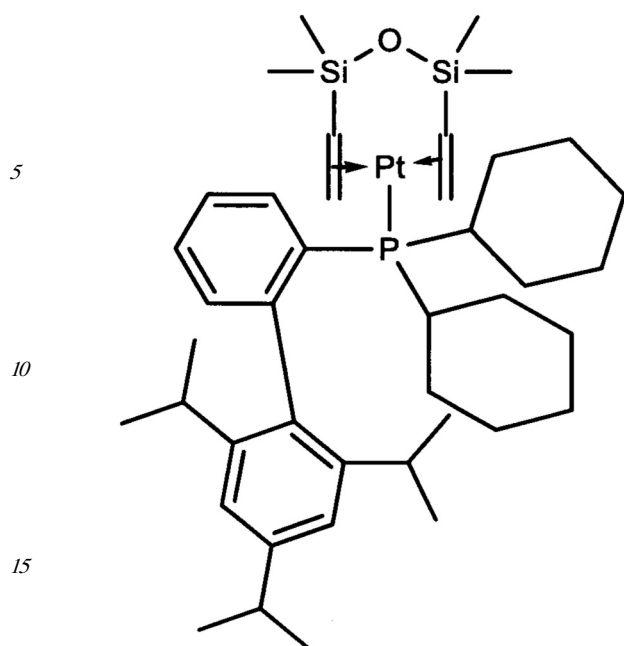
Пример 2. Способ получения заявленного катализатора с использованием 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенила.

1. Первый этап аналогичен п. 1 из примера 1.

2. К раствору, полученному в п. 1 в раствор помещают 0.973 г (11.6 ммоль) гидрокарбоната натрия. И продолжают нагревание с перемешиванием при 57°C в течение 1 часа.

3. Смесь, полученную в п. 2 пропускают через фильтр и промывают 0.2 мл 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Полученный раствор является целевым продуктом: содержит 2.0-2.8% мас. платины и представляет собой светло-желтую жидкость (катализатор 1).

4. 200 мкл. раствора, полученного в п. 3 переносят в виллу с завинчивающейся крышкой и приливают 500 мкл. раствора 0.153 г (0.3216 ммоль) 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенила.



ЯМР ^{31}P (CDCl_3) $\delta=45.19$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3689$ Hz), $\delta=44.44$ ($J_{\text{P-Pt}}=3451$ Hz)

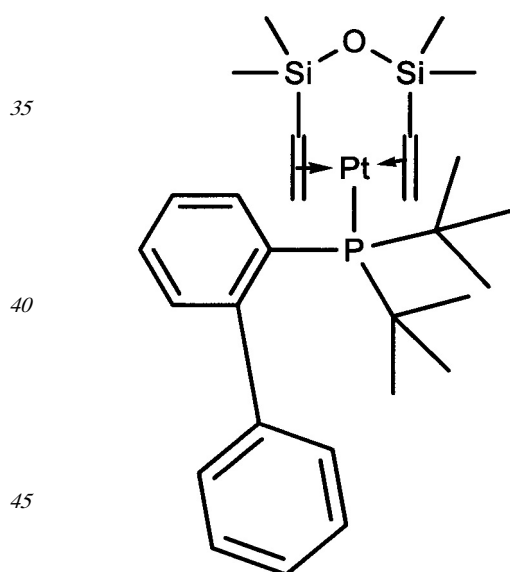
20 Пример 3. Способ получения заявленного катализатора с использованием 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенила

1. Первый этап аналогичен п. 1 из примера 1.

2. К раствору, полученному в п. 1 в раствор помещают 0.973 г (11.6 ммоль) гидрокарбоната натрия. И продолжают нагревание с перемешиванием при 57°C в течение 1 часа.

25 3. Смесь, полученную в п. 2 пропускают через фильтр и промывают 0.2 мл 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Полученный раствор является целевым продуктом: содержит 2.0-2.8% мас. платины и представляет собой светло-желтую жидкость (катализатор 1).

30 4. 200 мкл. раствора, полученного в п. 3 переносят в виллу с закручивающейся крышкой и приливают 500 мкл. раствора 0.096 г (0.3216 ммоль) 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенила.



ЯМР ^{31}P (CDCl_3) $\delta=61.88$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3787$ Hz)

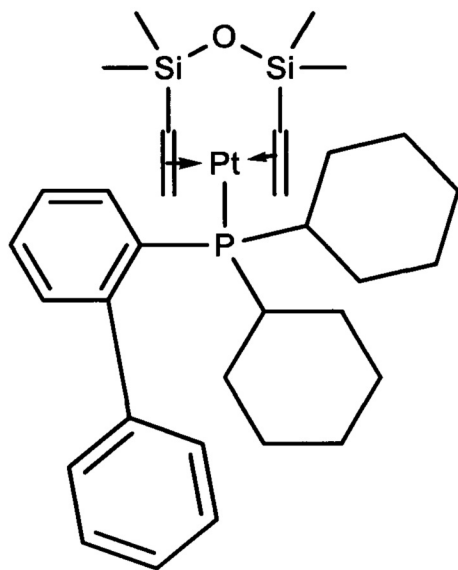
Пример 4. Способ получения заявленного катализатора с использованием 2-(дициклогексилфосфино)бифенила

1. Первый этап аналогичен п. 1 из примера 1.

2. К раствору, полученному в п. 1 в раствор помещают 0.973 г (11.6 ммоль) гидрокарбоната натрия. И продолжают нагревание с перемешиванием при 57°C в течение 1 часа.

3. Смесь, полученную в п. 2 пропускают через фильтр и промывают 0.2 мл 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Полученный раствор является целевым продуктом: содержит 2.0-2.8% мас. платины и представляет собой светло-желтую жидкость (катализатор 1).

4. 200 мкл. раствора, полученного в п. 3 переносят в виллу с заворачивающейся крышкой и приливают 500 мкл. раствора 0.113 г (0.3216 ммоль) 2-(дициклогексилфосфино)бифенила.



ЯМР ^{31}P (CDCl_3) $\delta=33.50$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3570$ Hz)

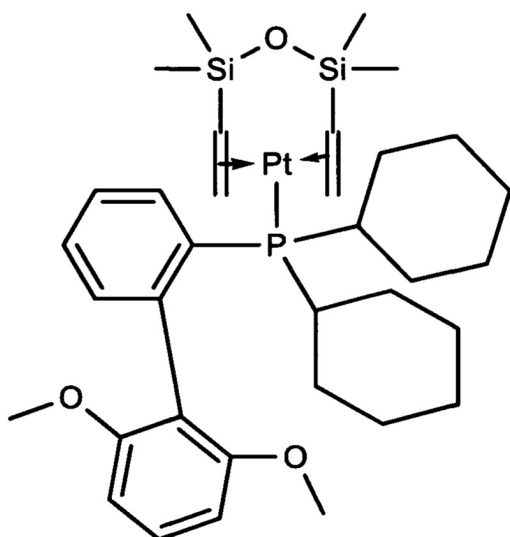
Пример 5. Способ получения заявленного катализатора с использованием 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенила.

1. Первый этап аналогичен п. 1 из примера 1.

2. К раствору, полученному в п. 1 в раствор помещают 0.973 г (11.6 ммоль) гидрокарбоната натрия. И продолжают нагревание с перемешиванием при 57°C в течение 1 часа.

3. Смесь, полученную в п. 2 пропускают через фильтр и промывают 0.2 мл 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Полученный раствор является целевым продуктом: содержит 2.0 - 2.8% мас. платины и представляет собой светло-желтую жидкость (катализатор 1).

4. 200 мкл. раствора, полученного в п. 3 переносят в виллу с заворачивающейся крышкой и приливают 500 мкл. раствора 0.132 г (0.3216 ммоль) 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенила.



ЯМР ^{31}P (CDCl_3) $\delta=42.57$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3445$ Hz)

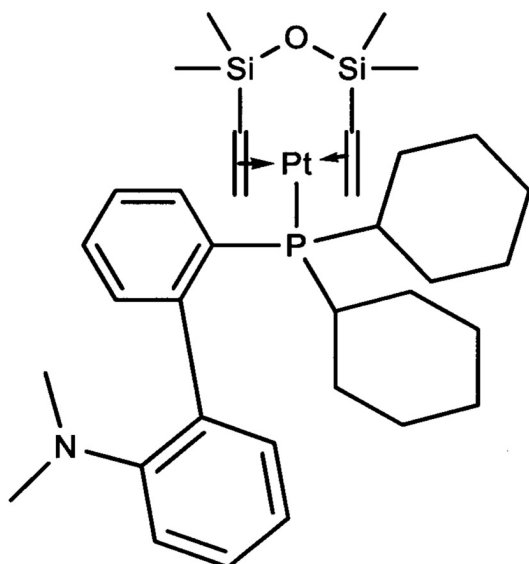
Пример 6. Способ получения заявленного катализатора с использованием 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенила.

1. Первый этап аналогичен п. 1 из примера 1.

2. К раствору, полученному в п. 1 в раствор помещают 0.973 г (11.6 ммоль) гидрокарбоната натрия. И продолжают нагревание с перемешиванием при 57°C в течение 1 часа.

3. Смесь, полученную в п. 2 пропускают через фильтр и промывают 0.2 мл 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Полученный раствор является целевым продуктом: содержит 2.0-2.8% мас. платины и представляет собой светло-желтую жидкость (катализатор 1).

4. 200 мкл. раствора, полученного в п. 3 переносят в виллу с завинчивающейся крышкой и приливают 500 мкл. раствора 0.127 г (0.3216 ммоль) 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенила.



ЯМР ^{31}P (CDCl_3) $\delta=40.94$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3608$ Hz), $\delta=44.51$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3460$ Hz), $\delta=44.45$ ppm ($J_{\text{P-Pt}}=3484$ Hz)

Пример 7. Способ получения катализатора с использованием 2-

дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенила.

Исследование свойств заявленного катализатора при вулканизации силиконовых компаундов по сравнению с прототипом.

5 Испытания полученных по Примерам 1-8 катализаторов проводили путем вулканизации силиконовых резиновых смесей, получаемых при смешении винилсодержащего силиконового каучука (полидиметилсилоксана, термингированного винильными группами) и сополимера диметилсилоксана и метилгидросилоксана в присутствии наполнителей на основе гидрофобного аэросила и диоксида титана. Во всех случаях соотношение групп Si-H/Si-CH=CH_2 было равно 2.1.

10 Для подтверждения преимущества заявленного технического решения по сравнению с прототипом, заявителем в условиях лаборатории был получен и испытан катализатор по прототипу (Пример 7).

15 Концентрация заявленного катализатора во всех смесях была равна 10 частям на миллион по массе смеси. В случае прототипа используемая концентрация равна 20 частям на миллион по массе смеси.

20 Время жизни катализатора в силиконовом компаунде измеряли как промежуток времени между смешением полимерной смеси с катализатором и потерей у системы текучести, или увеличения значения динамической вязкости в 10 раз, что приводит к усложнению процесса переработки. Образование коллоидной платины (платиновой черни) определяли визуально. При образовании осадка платины компаунд приобретает темно-коричневую окраску и теряет прозрачность.

25

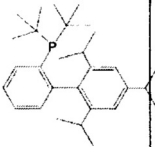
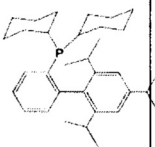
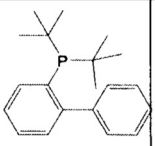
30

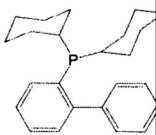
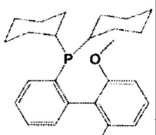
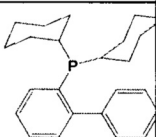
35

40

45

Таблица 1, на которой представлены параметры процесса вулканизации силиконовых резин с использованием заявленного катализатора по сравнению с прототипом.

При- мер	Струк- тура фосфи- нового лиганда	Эффек- тивная концен- трация платины Частей на мил- лион по массе	$T_{\text{нача-}}$ $ла/T_{\text{пика}},$ $^{\circ}\text{C}$	- $\Delta H_{\text{реакции}},$ $\text{Дж} \times \text{г}^{-1}$	Образо- вание коллоид- ной пла- тины при $[\text{Pt}] = 50$ ppm	Время жизни при $25^{\circ}\text{C},$ мин
1		10	69.7 / 83.9	12.73	Отсут- ствует	101
2		10	61.5 / 85.5	12.42	Отсут- ствует	64
3		10	46.2 / 71.8	8.50	Отсут- ствует	10

4		10	57.7 82.1	/	9.73	Отсут- ствует	108
5		10	69.8 93.1	/	10.83	Отсут- ствует	53
6		10	71.0 90.7	/	13.02	Отсут- ствует	120
7 Сравни нитель- тель- ный пример	Не име- ется	20	17.3/134. 0		7.85	Присут- ствует Почерне- ние по- лимерной смеси	< 6

Кривая на Фиг. 1 изображает зависимость количества теплоты, выделяющейся в единицу времени, от температуры образцов. На Фиг. 1 показано, что общая теплота, выделяющаяся в ходе реакции, равна площади пика из расчета на 1 гр. исследуемого вещества. Начало роста количества теплоты соответствует началу температуры вулканизации, максимально выделяемое количество теплоты выделяется в точке пика вулканизации, ее резкое падение соответствует конечной точке вулканизации.

Также измеряли время жизни готового катализатора по Примерам 1-8 соответственно и прототипа по Примеру 9.

Исследование свойств полученных катализаторов для вулканизации силиконовых резиновых смесей выполняют следующим образом:

К 100 массовым частям винилсодержащего каучука прибавляют 1.4 части сополимера диметилсилоксана и метилгидросилоксана со средней молекулярной массой 950 Да, далее добавляют катализатор, полученный заявленным способом, из расчета получения активной концентрации платины 10 частей на миллион частей смеси.

Полученные результаты приведены в Таблице 1

В Таблице 1 приведено семь столбцов, в первом столбце указан номер примера по порядку, в остальных шести (6) столбцах указаны контролируемые параметры заявленного катализатора, приведенного в Примерах 1-6 соответственно и прототипа по Примеру 7.

Из данных, приведенных в Таблице 1, представляется возможным сделать следующие доказательные выводы решения поставленных задач:

1. Заявителем разработан способ получения катализатора, обеспечивающий

увеличенное время жизни катализатора по сравнению с прототипом (Пример 7).

Так, время жизни катализатора по заявленному способу составляет от 10 до 120 минут по сравнению с 6 минутами по прототипу (по данным, полученным по Примеру 7). По мнению заявителя, указанный результат обусловлен стабилизацией каталитически

активных форм соединений платины за счет координации с фосфиновыми лигандами, что делает комплексы платины более стабильными к активации под действием Si-H функциональными группами сополимера диметилсилоксана и метилгидросилоксана.

Таким образом, время жизни катализатора, полученного заявленным способом, увеличено, в зависимости от режимов его получения, от 1.67 раз (Пример 3) до 20 раз (Пример 6) соответственно.

Способ получения катализатора аддитивной вулканизации силиконовых каучуков на основе растворов комплексов платины (0) и катализатор, полученный данным способом

Таблица 2. Параметры процесса вулканизации силиконовых резин с использованием заявленного катализатора по сравнению с прототипом:

№ при- ме-ра	Область температур вулканиза- ции по дан- ным ДСК*, °C	Темпера- ту-ра пи- ка вулка- низации, °C	Удель- ная эн- таль- пия процес- са, - Дж/г**	Время вулкани- зации при t=120°C, секунд	Время жизни ка- тализато- ра при t =20°C, час	Эффек- тив-ная кон- цен- трация ка- тализато- ра, часть на милли- он по мас- се
1	2	3	4	5	6	7
1	92.3-97.6	94.9	5.865	16	336	10
2	99.6-102.7	98.2	6.066	12	264	10
3	97.8-104.2	101.0	5.790	10	336	10
4	106.0-111.3	108.4	6.202	12	336	10
5	103.2-106.8	104.4	5.386	14	144	10
6	90.1-92.3	91.4	6.012	19	192	10
7	112.8-119.0	115.6	6.402	-	96	10
8	115.6-119.7	117.0	6.301	-	168	10
9	92.1-97.5	95.1	5.93	13	2	15

* температура рабочих режимов для получения резины из исходных компонентов.

** знак «-» показывает, что процесс идёт с выделением тепла.

Таблица 3

Сопоставительный анализ признаков способа

(по прототипу и заявленному техническому решению)

5	Признаки	Прототип	Заявленное решение	Отличие
10	Раствор комплекса платины (0)	+	+	Отличий нет
15	нагревание раствора гексахлороплатината водорода	+	+	Отличий нет
20	Растворитель	Этанол	1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном	Отличие в растворителе
25	Наличие фосфинового лиганда	-	+	Отличие в наличии фосфиновых лигандов
30	Необходимость разделения силоксановой и этанольной частей после проведения реакции	+	-	Отличие в отсутствии необходимости разделения силоксановой и этанольной частей
35				

(57) Формула изобретения

1. Способ получения катализатора аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых каучуков, заключающийся в том, что в качестве компонентов
 40 берут гексахлороплатинат водорода, 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и гидрокарбонат натрия, отличающийся тем, что гексахлороплатинат водорода помещают в круглодонную трехгорлую колбу, оснащенную системой подачи азота, и добавляют 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, после чего смесь продувают азотом, проводят
 45 трехкратный цикл вакуумирования - подачи азота и проводят нагревание при температуре 57°C при постоянном перемешивании, после добавляют гидрокарбонат натрия и нагревают при 57°C для нейтрализации полученного раствора, смесь фильтруют на нутч-филт্রে и получают раствор комплекса платины вида $Pt_2(dvtms)_3$ (dvtms - 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан), далее, в токе азота проводят смешение раствора,

полученного в ходе 1 этапа синтеза, с раствором фосфина в толуоле или ксилоле из ряда R_2PR' , где R - циклогексил, трет-бутил-; R' - 2'-(N,N-диметиламино)бифенил, 2',4',6'-трис(изопропил)бифенил, 2',6'-ди(метокси)бифенил, o-бифенил в 12 мл толуола, полученный раствор тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной

температуре в течение 24 ч.

2. Катализатор для аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых каучуков, полученный способом по п. 1, состав которого включает комплекс платины (0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и диалкилбиарилфосфином формулой $[LPt(dvtms)]$, где L представляет собой лиганд из ряда - 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфино)бифенил, 2-(дициклогексилфосфино)бифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил.

Фиг. 1. Патент на изобретение "Катализатор аддитивной вулканизации винилсодержащих полидиметилсилоксановых каучуков и способ его получения"
ДСК анализ вещества, 10К/Мин, Азот

