

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014128061/04, 10.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.07.2014

(45) Опубликовано: 20.12.2015 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SHUI-YU LU, R. MICHAEL PATON, MICHAEL J.GREEN, ANDREW R. LUCY "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYKETOXIMES DERIVED FROM ALKENE-CARBON MONOXIDE COPOLYMERS" Eur. Polym. J., vol.32, N11, p.1285-1288. M.M. Brubaker, D.D. Coffman, H.H. Hoehn "Synthesis and Characterization of Ethylene/carbon Monooxide Copolymers, A New Class of Polyketones" vol.74, 20.03.1952, p.1509-1514. US 4276370 A, 30.06.1981. RU 2345100 C1, 27.01.2009..

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, Директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Голодков Олег Николаевич (RU),
Белов Геннадий Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОКСИМА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к области получения полиоксима. Описан способ получения полиоксима общей формулы $(-CH_2-CH_2-C(=NOH)-)_n$ с молекулярной массой от 1000 до 700000 г/моль взаимодействием соответствующего алифатического поликетона с реагентом - источником гидроксилamina при атмосферном

давлении в суспензионном режиме, отличающийся тем, что процесс проводят в водной среде. Технический результат - высокий выход полиоксима, использование в качестве растворителя только воды, упрощение технологического процесса, уменьшение количества отходов. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 11 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 571 227** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C07C 249/04 (2006.01)

C07C 251/32 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014128061/04, 10.07.2014**

(24) Effective date for property rights:
10.07.2014

Priority:

(22) Date of filing: **10.07.2014**

(45) Date of publication: **20.12.2015** Bull. № 35

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, Direktor
IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Golodkov Oleg Nikolaevich (RU),
Belov Gennadij Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINING POLYOXIME**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is method of obtaining polyoxime of general formula $(-CH_2-CH_2-C(=NOH)-)_n$ with molecular weight from 1000 to 700000 g/mole by interaction of proper aliphatic polyketone with reagent - hydroxylamine source at atmospheric pressure

in suspension mode, which is characterised by the fact that process is carried out in water medium.

EFFECT: high output of polyoxime, application of only water as solvent, simplification of technological process, reduction of wastes amount.

3 cl, 1 dwg, 1 tbl, 11 ex

R U 2 5 7 1 2 2 7 C 1

R U 2 5 7 1 2 2 7 C 1

Изобретение относится к области получения полиоксима общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{NOH})-)_n$ в широком диапазоне молекулярных масс.

Полиоксимы (ПОК) вызывали и вызывают повышенный интерес как ученых, так и предпринимателей. Разнообразие областей применения этих полимеров обусловлено наличием в их структурах оксимной $(=\text{N}-\text{OH})$ группы. Как известно, эта группа является сильным комплексообразователем для большого числа ионов металлов, что обуславливает возможность применения полиоксимов в качестве флокулянтов, сорбентов тяжелых металлов, селективных мембран, компонентов катализаторов, создания на их основе новых медико-биологических полимеров [Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров. - М.: Химия, 2003. - С. 145-162. - ISBN 5-7245-1229-7]. Химическая активность оксимной группы позволяет получать из ПОК разнообразные продукты методом химической модификации [Хабибуллина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.И., Воронков М.Г. // Доклады Академии наук. - 2002. - Т. 385, №5. - С. 641-643].

ПОК обычно получают либо полимеризацией мономеров, содержащих оксимную группу, либо оксимированием карбонилсодержащих полимеров [Антоник Л.М., Хабибуллина А.Г. Высокомолекуляр. соединения. - 2004. - Т. 46, №12 С. 2172-2186].

Как правило, при полимеризации наиболее доступных непредельных оксимонов, таких как акролеинооксим, оксим формальдегида, метакролеинооксим или оксим-3-метил-3-бутен-3-она, образуются димеры, тримеры или низкомолекулярные полимеры.

Из полиоксимов, синтезированных оксимированием карбонилсодержащих полимеров, наиболее близки к заявленному изобретению ПОК, синтезированные из поликетонов (ПК), являющихся чередующимися сополимерами монооксида углерода и α -олефина (смеси α -олефинов), полученных с использованием соединений палладия в качестве катализатора. Эффективный способ получения этих полимеров был открыт исследователями фирмы Shell и практически одновременно с ними сотрудниками Института проблем химической физики РАН в середине 80-х гг. прошлого столетия [Белов Г.П., Новикова Е.В. Успехи химии. 2004. Т. 73. №3. С. 292]. Эти поликетоны имеют общую химическую формулу $(-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{C}(\text{C}=\text{O})-)_n$, где $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и т.д., в зависимости от используемого α -олефина. В случае смеси α -олефинов R может принимать различные значения в пределах одной макромолекулы. Также возможны различные варианты встраивания олефина относительно кетогруппы (голова - хвост, голова - голова, хвост - хвост). Поликетоны чередующейся структуры относятся к классу термопластиков, промышленное производство которых было реализовано фирмой Shell (полимер «Carilon»).

На сегодняшний день известны две работы по оксимированию таких поликетонов. В американском патенте [Gurudas D., Sinai-Singbe, Mohegan Lake. Pat. US №5300690, Apr.5. 1994] сообщается о синтезе поликетоксима из сополимера пропилена и CO с молекулярной массой 4000 г/моль. К раствору сополимера в изопропанол добавлялся раствор солянокислого гидроксилamina и NaOH в воде. Реакция проводилась два часа при 55°C. Затем полученная смесь была вылита в ледяную воду и отфильтрована. Формулой патента данный метод ограничен чередующимся сополимером пропилена и CO, также, скорее всего, для успешной реализации этого метода очень важна хорошая растворимость этого низкомолекулярного полимера в изопропанол.

Более близким к предлагаемому изобретению является способ, описанный в статье [S.-Y. Lu, R.M. Paton, M.J. Green, A.R. Lucy. Eur. Polym. J. V.32. No 11. p. 1285. 1996]. В статье сообщается о синтезе поликетоксимонов из чередующегося сополимера этилена и

СО с молекулярной массой (M_n)=1500 г/моль и чередующегося сополимера смеси этилена и пропилена с СО (0,85:0,15:1, мольные соотношения этих сомономеров в полимере) с молекулярной массой (M_n)=6000 г/моль. Оксимиrowание проводилось при температуре 60-70°C в течение 1-8 дней. В качестве растворителя использовались ТГФ или смесь метанола с толуолом. Весовое соотношение растворителя к поликетону составляло (44-66):1. Поскольку ни поликетон, ни полиоксим нерастворимы в применяемых растворителях, реакция проводилась в суспензионном режиме. Для синтеза использовался водный раствор солянокислого гидроксилamina с NaOH (1:1). По завершении синтеза полученная смесь охлаждалась и добавлялась вода для растворения неорганических солей. Осадок фильтровался и промывался трижды смесью воды с тетрагидрофураном (2:1) и высушивался под вакуумом. Выход ПОК 87-98% масс. Так как это единственный известный на сегодня метод оксимиrowания чередующегося сополимера этилена и СО, то он был выбран в качестве прототипа. Недостатками этого метода по сравнению с предлагаемым изобретением являются:

- 1) высокое соотношение растворителя к поликетону;
- 2) большая продолжительность синтеза;
- 3) использование кроме воды органических растворителей, что определяет необходимую стадию их отделения и очистки от них продукта.

Пункты 1 и 2 определяют значительно более низкий выход ПОК за одинаковый период времени с единицы объема реактора; пункт 3 ведет к усложнению технологического процесса, появлению большего количества отходов и т.д. по сравнению с заявленным.

В настоящее время, в связи с развитием «зеленой химии» (green chemistry) большой интерес вызывают химические процессы, проводимые в отсутствие органических растворителей. Задачей данного изобретения является разработка технологически более эффективного способа получения ПОК общей формулы $(-CH_2-CH_2-C(=NOH)-)_n$ из чередующегося алифатического сополимера монооксида углерода и этилена общей формулы $(-CH_2-CH_2-C(=O)-)_n$ в широком диапазоне молекулярных масс при проведении синтеза только водной среде.

Технический результат предлагаемого изобретения - способ получения ПОК, характеризующийся более высоким выходом поликетоксима за одинаковый период времени с единицы объема реактора, использованием в качестве растворителя только воды, связанным с этим упрощением технологического процесса, уменьшением количества отходов по сравнению с прототипом, получением ПОК с молекулярной массой от 1000 до 700000 г/моль в зависимости от молекулярной массы используемого полиоксима.

Технический результат достигается взаимодействием алифатического поликетона и гидроксилamina в воде при интенсивном перемешивании, с последующей фильтрацией образовавшегося продукта, дополнительной промывкой водой, сушкой под вакуумом. В качестве алифатического поликетона применяют сополимер монооксида углерода и этилена общей формулы $(-CH_2-CH_2-C(=O)-)_n$, полученный в метаноле с использованием соединений палладия в качестве катализатора, имеющий молекулярную массу от 1000 до 620000 г/моль.

Источником гидроксилamina в реакции может быть как его соль неорганической кислоты, такой как соляной, серной, соляной, так и он сам, как индивидуальное соединение. Время оксимиrowания составляет 2-5 часов, температура реакции 70-90°C, синтез проходит при атмосферном давлении. Гидроксилamin берут в мольном

соотношении (1,7-7):1 к количеству карбонильных групп в поликетоне, весовое отношение вода: поликетон (3-10):1. На всех стадиях процесса (синтез, фильтрация с промывкой) используется только дистиллированная вода.

Заявленный способ оксимирования чередующегося алифатического сополимера монооксида углерода и этилена в указанных выше условиях позволяет по сравнению с прототипом:

- использовать в качестве растворителя и для промывки полученного продукта только воду.
- существенно уменьшить соотношение растворителя к поликетону;
- значительно увеличить диапазон молекулярных масс используемых поликетонов;
- во много раз уменьшить продолжительность синтеза.

Следствиями этих положительных признаков заявленного способа оксимирования являются: значительно более высокий выход ПОК за одинаковый период времени с единицы объема реактора; упрощение технологического процесса; значительное уменьшение количества отходов и т.д. по сравнению с прототипом. При оксимировании заявленным способом практически отсутствует деструкция полимерной цепи поликетона, что позволяет получать ПОК необходимой молекулярной массы, используя поликетон, имеющий соответствующую молекулярную массу. Кроме этого продукт реакции нерастворим в воде, а образующиеся и непрореагировавшие неорганические соединения, напротив, хорошо растворимы в воде, все это значительно облегчает выделение поликетона. В результате заявленного способа оксимирования всегда наблюдается 100% конверсия кетогрупп в оксимные.

Таким образом, совокупность признаков заявленного изобретения позволяет сделать вывод, что оно является новым, имеет изобретательский уровень, промышленно применимо и является техническим решением поставленной задачи.

Более полно сущность изобретения проиллюстрирована следующими примерами.

Пример 1

В плоскодонную колбу объемом 50 мл снабженную мешалкой и рубашкой для обогрева с помощью термостата, при перемешивании вносятся 10,0 мл дистиллированной воды, 1,92 г (48 ммоль) NaOH, 3,34 г (51,8 ммоль) гидрохлорида гидроксиламина. Количество образовавшегося свободного гидроксиламина (моль) равно количеству NaOH (моль). Затем к полученному раствору добавляется 1,45 г ПК. Молярное соотношение образовавшегося свободного гидроксиламина к количеству карбонильных групп в поликетоне составляет 1,85:1. Содержимое колбы интенсивно перемешивается при температуре внешней водяной бани 80°C в течение 180 мин. После этого реакционная однородная масса (суспензия) выливается в 150 мл дистиллированной воды и перемешивается 30 мин. Затем перемешивание отключается, и полученная суспензия через 10 минут фильтруется на воронке Бюхнера. Фильтрат промывается 3 раза по 50 мл холодной дистиллированной водой, после чего сушится 2 суток при комнатной температуре, потом 5 часов при вакуумировании при 45°C, потом сутки при вакуумировании при комнатной температуре в эксикаторе над P₂O₅. Было получено 1,71 г (93,2% от теор.) полиоксима. По данным ЯМР конверсия карбонильных групп в оксимные группы составляет 100%. По данным, полученным с помощью геляпроникающей хроматографии (хроматограф «Waters GPCV-2000», Элюент: N-метилпирролидон +Lid (1% масс.); T=70°C; скорость элюента - 1 мл/мин, использовалась колонка Pigel 5 mm MIXED-C; полистирольная калибровка, детектор - рефрактометр), полученный полиоксим (ПОК) имеет средний молекулярный вес (Mn) около 9400, коэффициент полидисперсности (PD) - 2,2.

Примеры с 2 по 7 аналогичны примеру 1 кроме некоторых отличий. Данные по этим примерам сведены в таблицу 1.

Ниже приводятся примеры различных вариантов ввода гидроксиламина в реакцию оксимирования.

5 Пример 8

Аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что вместо NaOH и гидрохлорида гидроксиламина в колбу было добавлено 3,79 г (48 ммоль) пиридина. Было получено 1,67 г (91,0% от теор.) ПОК. По данным ЯМР конверсия карбонильных групп в оксимные группы составляет 100%. По данным гельпроникающей хроматографии
10 полученный ПОК имеет средний молекулярный вес (Mn) 9300, коэффициент полидисперсности (PD) - 2,2.

Пример 9

Аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что вместо NaOH и гидрохлорида гидроксиламина к интенсивно перемешивающейся при температуре внешней водяной
15 бани 80°C суспензии поликетона в 10,0 мл воды в течение 5 мин. была добавлена заранее приготовленная смесь 1,92 г (48 ммоль) NaOH, 3,34 г (51,8 ммоль) гидрохлорида гидроксиламина в 10,0 мл воды. Было получено 1,75 г (95,3% от теор.) полиоксима. По данным ЯМР конверсия карбонильных групп в оксимные группы составляет 100%. По данным гельпроникающей хроматографии полученный ПОК имеет средний
20 молекулярный вес (Mn) 9500, коэффициент полидисперсности (PD) - 2,2.

Пример 10

Аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что вместо NaOH и гидрохлорида гидроксиламина к интенсивно перемешивающейся при температуре внешней водяной
25 бани 80°C суспензии ПК в 10,0 мл воды в течение первого часа реакции, с постоянной скоростью, была добавлена заранее приготовленная смесь 1,92 г (48 ммоль) NaOH, 3,34 г (51,8 ммоль) гидрохлорида гидроксиламина в 10,0 мл воды. Было получено 1,65 г (89,9% от теор.) ПОК. По данным ЯМР конверсия карбонильных групп в оксимные группы составляет 100%. По данным гельпроникающей хроматографии полученный
30 ПОК имеет средний молекулярный вес (Mn) 9400, коэффициент полидисперсности (PD) - 2,2.

Пример 11

Аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что вместо NaOH и гидрохлорида гидроксиламина в колбу была добавлена заранее приготовленная смесь 1,58 г (48
35 ммоль) гидроксиламина и 10,0 мл воды. Было получено 1,67 г (91,0% от теор.) ПОК. По данным ЯМР конверсия карбонильных групп в оксимные группы составляет 100%. По данным гельпроникающей хроматографии полученный ПОК имеет средний молекулярный вес (Mn) 9300, коэффициент полидисперсности (PD) - 2,2.

На фиг. 1 приведены ИК-спектры исходного поликетона и полученных образцов ПОК. Исчезновение полосы поглощения кетогруппы (1694 см^{-1}) исходного поликетона
40 и появление полосы поглощения оксимной группы (1654 см^{-1}) в продукте реакции оксимирования - ПОК, свидетельствует о полной конверсии кетогрупп в оксимные.

Элементный анализ образца №1: ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$)_n: теор. % масс. С=50,73; Н=7,04; N=19,71; О=22,53; экспериментальные данные: С=50,72±0,3; Н=7,05±0,4; N=19,72±0,4; О=22,54±0,6.
45 Элементный анализ образца №1 также свидетельствует о полной конверсии кетогрупп в оксимные.

Таблица 1

№ оп.	Mn ПК	Тем-ра реакции, °С.	Время реакции, ч.	Выход ПОК % от те- ор.	Mn ПОК	PD
1	126000	80	3	92,4	145200	2,2
2	441000	-//-	-//-	94,8	505000	2,3
3	1000	-//-	-//-	92,2	1200	2,2
4	612000	-//-	-//-	95,1	700000	2,3
5	7500	90	2	92,6	9200	2,2
6*	7500	70	5	93,1	9500	2,2

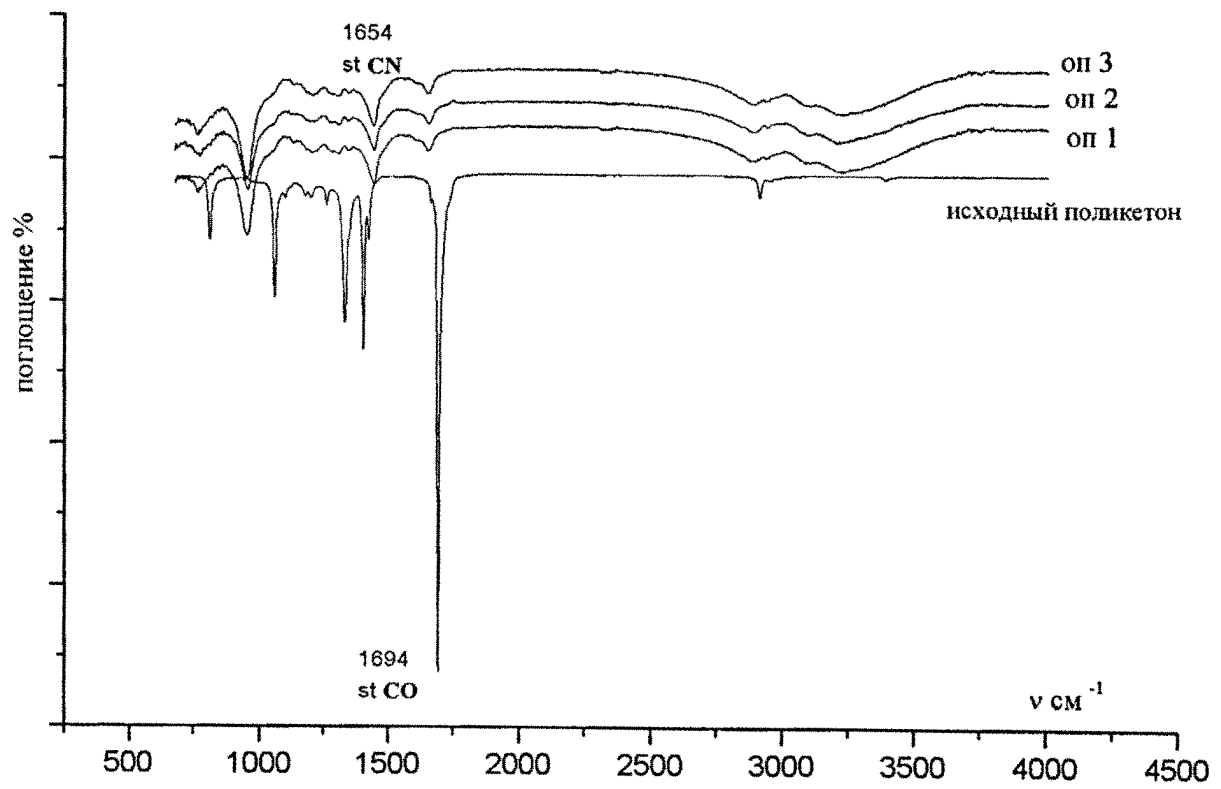
Mn - среднечисловая молекулярная масса. PD - показатель полидисперсности. *Мольное соотношение образовавшегося свободного гидроксиламина к количеству карбонильных групп в поликетоне составляет 7:1.

Формула изобретения

1. Способ получения полиоксима общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{NOH})-)_n$ с молекулярной массой от 1000 до 700000 г/моль взаимодействием соответствующего алифатического поликетона с реагентом - источником гидроксиламина при атмосферном давлении в суспензионном режиме, отличающийся тем, что процесс проводят в водной среде.

2. Способ получения полиоксима по п. 1, отличающийся тем, что в качестве алифатического поликетона используют сополимер монооксида углерода и этилена общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-)_n$, полученный с использованием соединений палладия в качестве катализатора в метаноле, имеющий молекулярную массу от 1000 до 620000 г/моль.

3. Способ получения полиоксима по п. 1, отличающийся тем, что реагентом - источником гидроксиламина является его соль неорганической кислоты или сам гидроксиламин.



Фиг. 1