



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81695 (13) C2

(51) МПК
C07F 7/28 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ОЛІГОМЕРНИХ ТИТАНВІСНИХ КАРБОФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПИРТІВ

1

2

(21) a200603292

(22) 27.03.2006

(24) 25.01.2008

(72) КУЗЬМЕНКО МИКОЛА ЯКОВИЧ, UA,
БУРМІСТР МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
КУЗЬМЕНКО СВІТЛАНА МИКОЛАЇВНА, UA,
КУЗЬМЕНКО ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ
ПІДПРИЄМСТВО "УКРПОЛІХІМСИНТЕЗ", UA

(56) US 2643262, 23.06.1953

FR 2752572, A, 27.02.1998

US 4216107, A, 05.08.1980

US 5521136, A, 28.05.1996

(57) 1. Спосіб одержання олігомерних
титанвісних карбофункціональних спиртів
загальної формули:

$(R'O)_{4-x}-Ti-(OR''OH)_x$,

де $x = 1-4$,

R' - насичений, нормальної будови алкіл ряду C_6-
 C_{23} ,

$HOR''O$ - залишок індивідуального або
олігомерного аліфатичного насиченого діюлу з
молекулярною масою від 90 до 2000 та вмістом
гідроксильних груп від 1,7 до 37,8 % мас.,
що включає температурну переетерифікацію в
інертній атмосфері алкоксипохідних титану з
алкоксирадикалами ряду $OSCH_3 - OS_4H_9$
аліфатичними спиртами з відгонкою
низькомолекулярного побічного продукту реакції
та вакуумуванням від летких залишків на кінцевій
стадії, який **відрізняється** тим, що як аліфатичні
спирти використовують аліфатичні насичені діюли
нормальної будови: індивідуальні - діетилен-,
триетилен-, тетраетилен-, 1,4-бутилен та інші, або
олігомерні - поліоксіетилен-, поліоксіпропілен-,
поліокситетраметиле́н-, кополімери окису
пропілену з тетрагідрофураном, з молекулярною
масою від 90 до 2000 та вмістом гідроксильних
груп від 1,7 до 37,8 % мас., а як алкоксипохідні
титану - сполуки формули:

$(RO)_x-Ti-(OR')_{4-x}$,

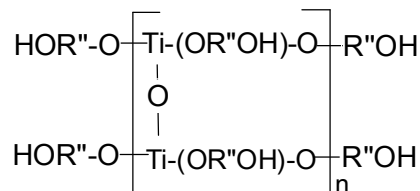
де $x = 1-4$,

R - насичений, нормальної чи ізобудови алкіл ряду
 C_1-C_4 ,

R' - насичений, нормальної будови алкіл ряду C_6-
 C_{23} ,

а переетерифікацію проводять лише по
алкоксирадикалах ряду $OSCH_3 - OS_4H_9$, заміщуючи
їх на залишки діюлів при співвідношенні: на один г-
еквівалент відповідної алкоксипохідної титану
один моль діюлу, до припинення виділення
низькомолекулярного побічного продукту реакції,
охолоджують одержану суміш до 50-60 °С, для
відгонки додають чверть від одержаної маси
абсолютного бензолу, гомогенізують суміш
протягом 25-35 хвилин та відганяють азеотроп
бензолу з залишками низькомолекулярного
побічного продукту реакції спочатку при
нормальному тиску, а на кінцевій стадії -
вакуумуванням цільового продукту при 110-120 °С
і тиску 20-30 мм рт. ст. до постійної маси.

2. Спосіб одержання олігомерних титанвісних
карбофункціональних спиртів загальної формули:



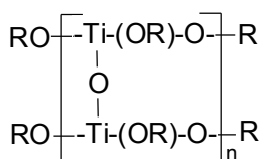
де $n = 1-20$,

$HOR''O$ - залишок індивідуального або
олігомерного аліфатичного насиченого діюлу з
молекулярною масою від 90 до 2000 та вмістом
гідроксильних груп від 1,7 до 37,8 % мас., що
включає температурну переетерифікацію в
інертній атмосфері алкоксипохідних титану з
алкоксирадикалами ряду $OSCH_3 - OS_4H_9$
аліфатичними спиртами з відгонкою
низькомолекулярного побічного продукту реакції
та вакуумуванням від летких залишків на кінцевій
стадії, який **відрізняється** тим, що як спирти
використовують аліфатичні насичені діюли
нормальної будови: індивідуальні - діетилен-,
триетилен-, тетраетилен-, 1,4-бутилен та інші, або
олігомерні - поліоксіетилен-, поліоксіпропілен-,
поліокситетраметиле́н-, кополімери окису
пропілену з тетрагідрофураном, з молекулярною
масою від 90 до 2000 та вмістом гідроксильних
груп від 1,7 до 37,8 % мас., а як алкоксипохідні
титану - сполуки формули:

(13) C2

(11) 81695

(19) UA



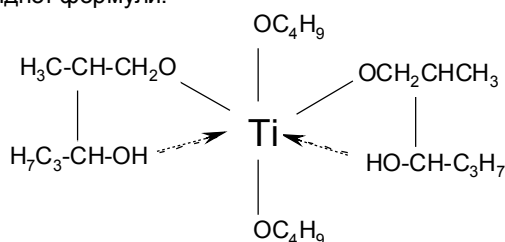
де $n = 1-20$,

R - насичений, нормальної чи ізобудови алкіл ряду C_1-C_4 ,

а переетерифікацію проводять лише по алкоксирадикалах ряду $\text{OCH}_3 - \text{OC}_4\text{H}_9$, заміщуючи їх на залишки діолів при співвідношенні: на один г-

Винахід відноситься до хімічної галузі промисловості, а саме - до синтезу олігомерних титанвмісних карбофункціональних спиртів, які можуть бути використані як вихідні сполуки для синтезу поліестерів, епоксидних, карбамідоформальдегідних та інших смол, компонентів клеїв, герметиків, пластифікаторів, в лакофарбовій, гумотехнічній, машинобудівній, електронній, електротехнічній та інших галузях промисловості.

Відомий спосіб одержання конденсованих карбофункціональних титанвмісних спиртів вихідної формули:



[Пат. США №2643262 /Organic compounds of titanium. Charles O. Bostwick. U.S.2.643, 262, June 23, 1953, Chem. Abstracts, 48, 5207] шляхом змішування 2 еквівалентів 2-етилгександіолу-1,3 з тетрабутоксититаном і подальшим гідролізом водою проміжного продукту реакції. Однак, кінцевий продукт реакції містить в собі побічно бутиловий спирт і має дуже високу густину і клейкість, що ускладнює роботу з ним, а головне - не дає можливості ще на стадії синтезу регулювати довжину карбофункціонального залишку від атому титану до гідроксильної групи (що рівнозначно можливостям в майбутньому керувати властивостями полімерів або композитних матеріалів, які з допомогою таких сполук будуть отримувати).

Найбільш близьким по технічній суті та досягаемому ефекту до винаходу, який заявляється, є спосіб одержання ненасичених алкоксипохідних титану [Пат. Франції №9610371 від 22.08.1996р, оприлюдн. 27.02.1998р. С 07 С 33/03, С 09 D 5/16 /Rondel Alain, Camail Michel, Margailan Andre, Vemet Jean Louis, Humbert Marii: ELF Atochem SA, РЖХім, 2000, 19Н 127П], який

еквівалент відповідної алкоксипохідної титану один моль діолу, до припинення виділення низькомолекулярного побічного продукту реакції, охолоджують одержану суміш до $50-60^\circ\text{C}$, для відгонки додають чверть від одержаної маси абсолютного бензолу, гомогенізують суміш протягом 25-35 хвилин та відганяють азеотроп бензолу з залишками низькомолекулярного побічного продукту реакції спочатку при нормальному тиску, а на кінцевій стадії - вакуумуванням цільового продукту при $110-120^\circ\text{C}$ і тиску 20-30 мм рт. ст. до постійної маси.

полягає в тому, що нижчі алкоксипохідні титану формули:

$\text{Ti}(\text{OR})_4$, де:

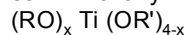
R- етил, -ізопропіл, -бутил, -третбутил, -аміл; піддають переетерифікації при низькій температурі ($50 \div 80^\circ\text{C}$) відповідними ненасиченими спиртами з одночасною відгонкою низькомолекулярних легколетких побічних продуктів реакції (ROH) в вакуумі (протиотип).

Однак, в даному випадку одержують тільки алкоксипохідні титану з різною природою алкоксигруп.

В основу винаходу поставлена задача - удосконалити спосіб, з метою одержання з його допомогою карбофункціональних титанвмісних спиртів з одночасною (або без) присутністю в структурі таких сполук вищих, більш термо- і вологостійких алкоксирадикалів.

Поставлена задача досягається тим, що в відомому способі одержання алкоксипохідних титану, який включає температурну переетерифікацію в інертній атмосфері алкоксипохідних титану з алкоксирадикалами ряду $\text{C}_1 \div \text{C}_4$ аліфатичними спиртами з відгонкою низькомолекулярного леткого спирту формули ROH ($\text{R}=\text{C}_1 \div \text{C}_4$) і вакуумуванням від залишків летких на кінцевій стадії, як спирти використовують аліфатичні насичені діоли нормальної будови, індивідуальні (діетилен-, триетилен-, тетраетилен-, 1,4-бутилен та ін.) і/або олігомерні (поліоксаетилен-, поліоксапропілен-, поліоксатетраметілен-, кополімери окису пропілену з тетрагідрофураном) з молекулярною масою від 90 до 2000 (вмістом гідроксильних груп від 37,8 до 1,7% масових), а як алкоксипохідні титану;

За н.п.1 сполуки формули:



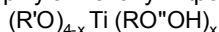
де: $x=1 \div 4$;

R- насичений, нормальної чи ізобудови алкіл ряду $\text{C}_1 \div \text{C}_4$;

R' - насичений, нормальної будови алкіл ряду $\text{C}_6 \div \text{C}_{23}$,

і реакцію переетерифікації ведуть тільки по алкоксирадикалам ряду, заміщуючи їх на залишки діолів при співвідношенні на один г-еквівалент відповідного алкоксипохідного титану один моль

діюлу до припинення виділення низькомолекулярного побічного продукту реакції, охолодженням реакційної суміші до 50-60°C, додаванням чверті від реакційної маси абсолютного бензолу, гомогенізації суміші на протязі 25÷35 хвилин з послідуною відгонкою азеотропу бензолу з залишками низькомолекулярного побічного продукту реакції, спочатку при нормальному тиску, а на заключній стадії- вакуумуванням цільового продукту від залишків летких при 110-120°C і тиску 20-30 мм.рт.ст. до постійної маси, в наслідку одержують сполуки формули:

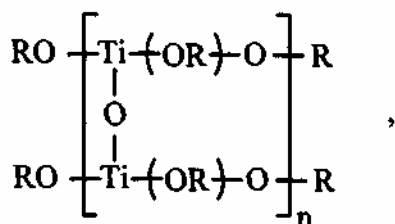


де $x = 1÷4$;

R' - насичений, нормальної будови алкіл ряду C_6-C_{23} ;

$HO R''O$ - залишок індивідуального або олігомерного аліфатичного насиченого діюлу з молекулярною масою від 90 до 2000 (вмістом гідроксильних груп від 37,8 до 1,7% мас);

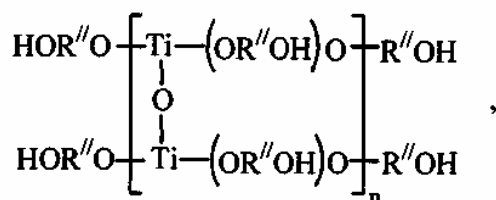
за н.п. 2 - сполуки формули:



де: $n = 1÷20$;

R' - насичений, нормальної будови алкіл ряду $C_1÷C_4$,

і реакцію переетерифікації ведуть тільки по алкоксирадикалам ряду $-OCH_3÷OC_4H_9$, заміщуючи їх на залишки діюлів при співвідношенні на один г-еквівалент відповідного алкоксипохідного титану один моль діюлу до припинення виділення низькомолекулярного побічного продукту реакції, охолодженням реакційної суміші до 50-60°C, додаванням чверті від реакційної маси абсолютного бензолу, гомогенізації суміші на протязі 25-35 хвилин з послідуною відгонкою азеотропу бензолу з залишками низькомолекулярного побічного продукту реакції, спочатку при нормальному тиску, а на заключній стадії- вакуумуванням цільового продукту від залишків летких при 110-120°C і тиску 20-30 мм.рт.ст. до постійної маси, в наслідку одержують сполуки формули:



де: $n = 1÷20$;

$HO R''O$ - залишок індивідуального або олігомерного аліфатичного насиченого діюлу з

молекулярною масою від 90 до 2000 (вмістом гідроксильних груп від 37,8 до 1,7% мас);

Сукупність ознак, що заявляються, дає змогу в порівнянні з прототипом одержувати ряд титанвмісних карбофункціональних спиртів з різноманітною довжиною і природою карбофункціонального радикалу, який містить гідроксильну групу, довжиною титаноксанового блоку і кількістю (або без) вищих більш термо- і вологостійких алкоксирадикалів в структурі. А це дозволяє за рахунок хімічних реакцій гідроксильних груп синтезувати олігомерні смоли або полімерні матеріали з комплексом більш високих, в порівнянні з органічними аналогами, властивостей.

Технічне рішення, яке заявляється, ілюструється прикладами.

Які вихідні сполуки використовували:

- тетрабутоксититан (ТБТ) формули $Ti(OC_4H_9)_4$, ТУ 6-09-2738-89 виробництва ТОВ «Ангара-Реактив», м.Ангарск, Росія. Його константи наведені в таблиці 1;

- тетраметоксититан формули $Ti(ONH_3)_4$, ТУ 6-09-2739-89 виробництва ТОВ «Ангара-Реактив», м.Ангарск, Росія. Його константи наведені в таблиці 1;

- представником продуктів гідролітичної конденсації індивідуальних тетраалкоксититанатів на основі нижчих спиртів (ряду $C_1÷C_4$) може бути поліметокси-, поліетокси-, поліпропокси-, полібутоксититанат різної ступені конденсації.

Як приклад поліалкоксититанату низької ступені конденсації використовували полібутоксититанат (ТУ 6-09-2780-90) виробництва ТОВ «Ангара-Реактив», м.Ангарск, Росія, який є кубовим залишком при ректифікації тетрабутоксититану-сирця (сполука №3, таблиця 1).

Як приклад поліалкоксититанату високої ступені конденсації використовували сполуку №4, таблиця 1, яке отримували відповідно методики, викладеної у прикладі 1. Характеристика цієї сполуки приведена в таблиці 1.

Оскільки, при синтезі заявляемого ряду карбофункціональних титанвмісних спиртів в реакції переетерифікації використовують як індивідуальні, так і олігомерні алкоксипохідні титану, то співвідношення компонентів (алкоксипохідне титану : діол) більш зручніше брати не в молях на моль, а в г-еквівалент на моль.

Г-еквівалент будь-якого алкоксипохідного титану дуже легко обчислити з формули:

$$Г - \text{екв} = \frac{MM_{\text{«а»}}}{A} * 100\%$$

де: $MM_{\text{«а»}}$ - молекулярна маса алкоксигрупи в алкоксипохідному (наприклад, для $-OCH_3$ вона дорівнює 31,01; для $-OC_2H_5$ - 45,02; для $-OC_3H_7$ - 59,03; для $-OC_4H_9$ - 73,04),

A - відсоток алкоксигруп для кожного алкоксипохідного титану відповідно, що вимірюють титриметричне.

Ця формула виводиться з наступних рівнянь:

$\Gamma - \text{екв.} = \frac{MM}{n}$, звідки $MM = \Gamma - \text{екв.} \cdot n$,
де MM - молекулярна маса алкоксипохідного титану;

n - кількість алкоксигруп в даній сполуці;
$$A = \frac{MM_{\text{«a»}} \cdot n \cdot 100\%}{MM}$$
, звідки
$$MM = \frac{MM_{\text{«a»}} \cdot n \cdot 100\%}{A}$$

Прирівнявши значення MM , отриманих з різних рівнянь, маємо:

$$\Gamma - \text{екв.} \cdot n = \frac{MM_{\text{«a»}} \cdot n \cdot 100\%}{A}$$

Скоротив обидві частини рівняння на « n », маємо:

$$\Gamma - \text{екв.} = \frac{MM_{\text{«a»}} \cdot 100\%}{A}$$

алкоксипохідні титану №5 ÷ 9 (таблиця 1) синтезували відповідно методиці, яка викладена у прикладі 2.

Переетерифікацію тетрабутоксититану аліфатичними насиченими вищими спиртами нормальної будови проводили:

для сполуки №5 - співвідношення ТБТ: $C_6H_{13}OH$ на рівні 1:1 в молях;

для сполуки №6 - співвідношення ТБТ: $C_{13}H_{27}OH$ на рівні 1:1 в молях;

для сполуки №7 - співвідношення ТБТ: $C_{23}H_{47}OH$ на рівні 1:1 в молях;

для сполуки №8 - співвідношення ТБТ: $C_{13}H_{27}OH$ на рівні 1:2 в молях;

для сполуки №9 - співвідношення ТБТ: $C_{13}H_{27}OH$ на рівні 1:3 в молях.

Всі вищі спирти перед реакцією переетерифікації попередньо висушували від залишків адсорбованої вологи методом азеотропної відгонки з бензолом.

Як діюли (гліколі) використовували промислові зразки, а саме:

диетиленгліколь формули $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, ТУ 6-09-31-69;

тетраетиленгліколь формули $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, ТУ 6-09-3527-79;

поліоксипропіленгліколь з молекулярною масою 200 формули $HO[CH_2C(CH_3)O]_{3,44}H$; ТУ 6-05-221-826-86, виробництва «Хімзавод», м. Володимир, Росія. Торгова марка «Лапрол 202»;

поліоксипропіленгліколь з молекулярною масою 400 формули $HO[CH_2C(CH_3)O]_{6,9}H$; ТУ 6-05-1986-85, виробництва ВО «Нижньокамськнафтохім», м. Нижньокамськ, Росія. Торгова марка «Лапрол 402»;

поліоксипропіленгліколь з молекулярною масою 500 формули $HO[CH_2C(CH_3)O]_{8,62}H$; ТУ 6-05-1854-78, виробництва ВО «Нижньокамськнафтохім», м. Нижньокамськ, Росія. Торгова марка «Лапрол 5 02»;

поліокситетраметиленгліколь з молекулярною масою 2000 формули $HO[CH_2CH_2CH_2CH_2O]_{27,8}H$; виробництва НВО «Полімерсинтез», м.

Володимир, Росія. Торгова марка «Поліфурит 2000».

Всі діюли перед реакцією переетерифікації сушили від залишків адсорбованої вологи методом азеотропної відгонки з бензолом.

Фізико-хімічні константи використаних алкоксипохідних титану, для підтвердження меж заявленого технічного рішення, наведені в таблиці 1.

Фізико-хімічні константи карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів, які підтверджують меж заявленого технічного рішення, наведені в таблиці 2.

В таблиці 2:

сполуки 4 ÷ 8 характеризують собою приклади карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів заявленої формули, у яких змінюється природа кінцевої гідроксильної групи (сполука 4; 5; 8 мають на кінцях первинну гідроксильну групу; сполука 6; 7 - вторинну) і довжина карбофункціонального ланцюгу від атому титану до -ОН групи;

сполуки 7; 9 ÷ 10 характеризують собою приклади карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів, у яких змінюється довжина (природа) алкоксирадикалу біля атому титану ($C_6H_{13}O-$, $C_{13}H_{27}O-$, $C_{23}H_{47}O$ відповідно);

сполуки 9, 11, 12 характеризують собою приклади карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів, у яких зростає кількість алкоксирадикалів ($C_{13}H_{27}O-$) у атома титана від 1 до 3 (і відповідно, від 3 до 1 зменшується одночасно кількість карбофункціональних спиртових залишків);

сполуки 1 і 13 характеризують собою приклади карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів, які отримані з алкоксипохідних титану різної природи (сполука 1-переетерифікацією поліоксипропіленгліколем з молекулярною масою 400 тетрабутоксититану при співвідношенні 4:1 в молях; сполука 13-переетерифікацією поліоксипропіленгліколем з молекулярною масою 400 тетраметоксититану при співвідношенні 4:1 в молях);

сполуки 1, 2, 3 характеризують собою приклади карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів, які отримані при повній переетерифікації поліоксипропіленгліколем з молекулярною масою 400 індивідуального тетрабутоксититану (сполука 1) та олігомерних полібутоксититанатів (сполука 2 і 3 з різною ступеню конденсації);

сполуки 1; 9; 11; 12 характеризують собою приклади карбофункціональних титанвмісних олігоспиртів, в яких поступово замінюється карбофункціональний радикал на алкоксигрупу на основі вищого ($C_{13}H_{27}OH$) спирту.

Приклад №1. Синтез полібутоксититаноксана з глибоким ступенем конденсації (сполуки №4, таблиця 1).

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром і зворотним охолоджувачем, завантажують 340г. (1 моль або 4 г-екв.) тетрабутоксититану та 74,04г. (1 моль) бутилового спирту, також туди добавляють 45г. (2,5 моля) води.

Реакційну суміш нагрівають до $95 \div 100^{\circ}\text{C}$ і витримують при цій температурі при постійному перемішуванні на протязі 10 годин. Потім суміш охолоджують до 60°C , додають 80г. абсолютного бензолу, гомогенізують, холодильник перемикають на прямий і відганяють з реакційної маси залишки летких (бутанол, бензол і воду), а на кінцевій стадії при температурі 120°C і тиску $20 \div 30\text{мм.рт.ст.}$ вакуумують залишок в реакторі до постійної маси.

В кубі одержують 212г. (62% масових від маси вихідного $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) прозорої, пофарбованої в темновисхідний колір, в'язкої рідини, яка за аналізами, що наведені у таблиці 1, відповідає з'єднанню 4.

Приклад №2. Синтез трис(бутоксигексилокси)титану (сполука №5, таблиця 1).

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, трубкою для подачі інертного газу, прямим холодильником, завантажують 340г. (1 моль або 4 г-екв.) тетрабутоксититану та 102,06г. (1 моль) гексильового спирту, попередньо висушеного від залишків вологи методом азеотропної відгонки з бензолом. Реактор продувають інертним газом (азотом) і при постійному перемішуванні нагрівають.

Виділення бутилового спирту починалось при 130°C і закінчувалось при 150°C . Після припинення відгону бутилового спирту суміш витримують при цій температурі ще 30 хвилин, охолоджують до 60°C , додають чверть від заправки (100г.) абсолютного бензолу, гомогенізують суміш і відганяють азеотроп бензолу з залишками низькомолекулярного спирту. На останній стадії реакційну суміш вакуумують від залишків летких при температурі $110 \div 120^{\circ}\text{C}$ і тиску $20 \div 30\text{мм.рт.ст.}$

В реакторі одержують 361,3г. (98,2 % масових від теоретичного) прозорої однорідної, світло-жовтого кольору, в'язкої рідини, яка згідно константам, що наведені у таблиці 1 (сполука 5) відповідає трис(бутоксигексилокси)титану.

Решта алкоксипропіленглікокси титану (сполука 6-9, таблиця 1) синтезовані аналогічним способом у відповідності з раніш зазначеними співвідношеннями вихідної сировини.

Приклад №3. Синтез тетра(поліоксипропіленглікокси)титану (сполука 1, таблиця 2).

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, трубкою для подачі інертного газу, прямим охолоджувачем, завантажують 340г. (1 моль або 4 г-екв.) тетрабутоксититану та 1600г. (4 моля) поліоксипропіленгліколю з молекулярною масою 400, попередньо висушеного від залишків вологи методом азеотропної відгонки з бензолом. Реактор продувають інертним газом (азотом) і при постійному перемішуванні нагрівають.

Виділення бутилового спирту починалось при 150°C і закінчувалось при 200°C . Його кількість складала 251,2г. або 86% масових від теоретичного.

Після припинення відгону бутилового спирту суміш витримують при цій температурі ще 30 хвилин, охолоджують до 60°C , додають чверть від заправки (450г.) абсолютного бензолу, гомогенізують суміш і відганяють азеотроп бензолу з залишками низькомолекулярного спирту. На кінцевій стадії реакційну суміш вакуумують від залишків летких при температурі $110 \div 120^{\circ}\text{C}$ і тиску $20 \div 30\text{мм.рт.ст.}$ до постійної маси.

В реакторі одержують 1632,4г. (99,3 % масових від теоретичного) прозорої однорідної, світло-жовтого кольору, рухомої рідини, яка згідно константам відповідає олігоспирту сполука 1, таблиця 2.

Приклад №4. Синтез трис(диетилглікокси)гексаноксититану (сполука №4, таблиця 2).

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, трубкою для подачі інертного газу (азоту), прямим охолоджувачем, завантажують 367,96г. (1 моль або 3 г-екв.) трис(бутоксигексаноксигексаноокси)титану (сполука №5, таблиця 1) та 318г. (3 моля) попередньо висушеного і перегнаного диетилгліколю. Реактор продувають азотом і при постійному перемішуванні нагрівають.

Виділення бутилового спирту починалось при 150°C і закінчувалось при 170°C . Його кількість складала 184г. (83,97% масових від теоретичного). Після припинення виділення бутилового спирту реакційну суміш витримують при цій температурі ще 30 хвилин, охолоджують до 60°C , додають чверть від заправки (120г.) абсолютного бензолу, гомогенізують суміш і азеотропом відганяють бензол з залишками низькомолекулярного спирту. На останній стадії реакційну суміш вакуумують від залишків летких при температурі $110-120^{\circ}\text{C}$ і тиску $20-30\text{мм.рт.ст.}$ до постійної маси.

В реакторі одержують 449,55г. (96,3% масових від теоретичного) прозорої, світло-коричневого відтінку кольору, в'язкої, однорідної рідини, яка згідно константам відповідає олігоспирту, сполука 4, таблиця 2.

Приклад №5. Синтез трис(поліоксипропіленглікокси)тридеканоокси)титану (сполука 9, таблиця 2).

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, трубкою для подачі інертного газу (азоту), прямим охолоджувачем, завантажують 466,6г. (1 моль або 3 г-екв.) трис(бутоксигексаноокси)титану (сполука №6, таблиця 1) та 1500г. (3 моля) поліоксипропіленгліколю з молекулярною масою 500, попередньо висушеного від вологи азеотропною відгонкою з бензолом. Реактор продувають азотом і при постійному перемішуванні нагрівають. Виділення бутилового спирту починалось при 200°C і закінчилося при 260°C . Його кількість складала 187,6г. або 83% масових від теоретичного. Після припинення відгону бутилового спирту реакційну суміш витримують при цій температурі ще 30 хвилин, охолоджують до 60°C , додають чверть від заправки (410г.) абсолютного бензолу, гомогенізують і

азеотропом відганяють бензол з залишками бутилового спирту. На останній стадії реакційну суміш вакуумують від залишків летких при температурі 110 ÷ 120°C і тиску 20 ÷ 30 мм.рт.ст. до постійної маси.

В реакторі одержують 1726,7 г. (99% масових від теоретичного) прозорої, світло-коричневого кольору, рухомої, однорідної рідини, яка згідно константам відповідає олігоспирту, сполука 9, таблиця 2.

Решту сполук одержують за аналогічною методикою. Співвідношення компонентів, природа алкоксипохідних титану та діолів, які використовують у синтезі, температурний режим реакції переетерифікації, а також властивості титанвмісних карбофункціональних олігоспиртів, які підтверджують заявлене технічне рішення, наведені в таблиці 2.

Таким чином, пропонуємо спосіб дозволяє одержувати карбофункціональні титанвміщуючі олігоспирти з різною кількістю і довжиною, як вищого алкоксирадикалу, так і карбофункціонального залишку від атому титану до гідроксильної групи. Використовування таких олігоспиртів в хімічному синтезі і при виробництві полімерних та композиційних матеріалів дає можливість не тільки керувати їх властивостями, але й суттєво підвищити їх, а також розширити вітчизняну сировинну базу. Технічне рішення промислово реалізуємо.

Впровадження даної розробки планується на ТОВ „НВП „Укрполіхімсинтез” м.Дніпропетровськ.

мг КОН

Примітка: * Г.Ч. - гідроксильне число, г

Таблиця 2

Фізико-хімічні константи карбофункціональних титанорганічних олігоспиртів формули, що заявляються

№ п/п	Формула вихідного алкоксипохідного титану	Діол (мол. маса) - R ¹ -*	Співвід. Алкоксипохід. титану : діол, моль/моль	Т, °С межі реакції	Загальна формула отриманого спирту	Вихід, % мас.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ , г/см ³	-ОН, % мас.		Вміст Ті, мас. %		М. маса	
									знайд.	обчисл.	знайд.	обчисл.	знайд.	обчисл.
1	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	400 (ПОПГ)	1:4	150 ÷ 200	Ti(OR''OH) ₄	99,3	1,148	1,168	5,35	5,45	2,83	2,91	1610	1643
2	$\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	400 (ПОПГ)	1:1	200 ÷ 260	$\begin{array}{c} \text{HOR}''\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HOR}''\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	98,7	1,156	1,221	5,92	5,84	9,54	9,60	2740	2764
3	$\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	400 (ПОПГ)	1:1	200 ÷ 260	$\begin{array}{c} \text{HOR}''\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HOR}''\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	99,4	1,161	1,252	3,73	3,77	9,33	9,33	2013	2040
4	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	616 (ДЕГ)	1:3	170 ÷ 170	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	96,3	1,155	1,233	1,12	1,09	1,02	1,03	4600	4640

Фізико-хімічні константи використаних алкоксипохідних титану та діолів

№п/п	Формула	n _D ²⁰	Г.Ч.* мг КОН г	d ₄ ²⁰ г/см ³	T _{кип.} °С/мм.рт.ст.	-ОН, % мас. знайд.	-OR, % мас. знайд.	Пі, % мас. знайд.	Мол. маса знайд.	Г.Ч. знайд.	В. в. екв. знайд.	В. в. екв. обчисл.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	-	-	-	209 (T _{мн})	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
2	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	1,4820	-	0,9980	166/7,0	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
3	$\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	1,5440	-	1,1769	-	99,4	99,4	99,4	340,0	4,44	4,44	4,44
4	$\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	1,5945	-	1,2830	-	99,4	99,4	99,4	340,0	4,44	4,44	4,44
5	C ₆ H ₁₃ O-Ti-(OC ₄ H ₉) ₃	1,4989	-	1,0150	-	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
6	C ₁₃ H ₂₇ O-Ti-(OC ₄ H ₉) ₃	1,4930	-	0,9770	-	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
7	C ₂₃ H ₄₇ O-Ti-(OC ₄ H ₉) ₃	-	-	-	58 ÷ 60 (T _{мн})	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
8	(C ₁₃ H ₂₇ O) ₂ -Ti-(OC ₄ H ₉) ₂	1,4870	-	0,9503	68 ÷ 72 (T _{мн})	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
9	(C ₁₃ H ₂₇ O) ₃ -Ti-OC ₄ H ₉	-	-	-	76 ÷ 78 (T _{мн})	99,3	99,3	99,3	340,0	4,44	4,44	4,44
10	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	1,4472	-	1,1180	244	32,07	31,90	32,07	118,1	17,43	17,43	17,43
11	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	1,4482	-	1,1190	327	17,52	17,43	17,52	238,3	17,43	17,43	17,43
12	HO(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O) _{27,8} H (Поліфурит 2000)	1,4500	56	1,0051	42 (T _{мн})	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
13	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	1,4448	540	1,0122	-	7,0	6,90	7,0	16,90	50	50	50
14	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	1,4576	275	1,1301	-	3,5	3,54	3,5	8,54	27	27	27
15	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	1,4610	220	1,0103	-	3,5	3,54	3,5	8,54	27	27	27

2	γ -Ti- OC ₄ H ₉	0 (П ОГ П)	0 ÷ 28 0	O) ₂ -Ti- OR''OH	6, 2			7 8 0	7 1	7 1	9 7	00
1 3	Ti(OCH ₃) ₄	40 0 (П ОГ П)	1:4 15 0 ÷ 70	Ti(OR'' OH) ₄	9 8, 7	1, 4 8 7 2	1, 1 6 8 3	5, 3 9 1	2, 8 7	2, 8 7	1 6 4 4	16 20

Примітка: -R'' - визначає залишок диолу, який використовували в реакції переетерифікації, цифри вказують на його молекулярну масу; ПОПГ - залишок поліоксипропіленгліколю з молек. мас.; ПФ - залишок поліоксатетраметиленгліколю торгова марка «Поліфуріт» з молек. мас.; ДЕГ - залишок диетиленгліколю; ТЕГ - залишок тетраетиленгліколю.

** - Для синтезу сполук 2 і 3 в реакції переетерифікації використовували співвідношення на один г-еквівалент відповідного алкоксипохідного титану один моль олігодіолу.