



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17570 (13) A

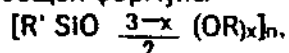
(51) C 14 C 9/00; C 07 F 7/02

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується  
в редакції заявника

(54) СКЛАД ДЛЯ ПРОСОЧЕННЯ ШКІРИ ТА ВИРОБІВ З НЕЇ

1

(21) 93111550  
 (22) 12.03.93  
 (24) 06.05.97  
 (46) 31.10.97. Бюл. № 5  
 (47) 06.05.97  
 (72) Кузьменко Микола Якович, Бугрим  
 Вадім Васильович, Бехарський Владіслав  
 Йосипович, Долгих Вячеслав Олексійович  
 (73) Кузьменко Микола Якович (UA)  
 (57) Состав для пропитки кожи и изделий из  
 нее, включающий пропитывающий агент и  
 растворитель, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что  
 в качестве пропитывающего агента он со-  
 держит алкокси- и/или гидроксисоединения  
 кремния общей формулы



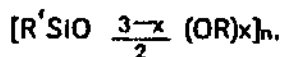
где R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;  
 R' - арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; x = 3-0,2; n = 1-9.

2

и/или RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,  
 где R' и R'' - одинаковые или разные  
 арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;  
 R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;  
 n = 1-9,  
 в сочетании с алкоксильными соедине-  
 ниями титана, а в качестве растворителя -  
 любой органический растворитель, раство-  
 ряющий заявляемый ряд соединений при  
 следующем соотношении компонентов,  
 мас. %:

Силан- и/или силоксан- содержащие алкокси- и/или гидроксисоеди- нения	29,1-59,1
Алкоксильные соедине- ния титана	0,1-0,9
Растворитель	70,0-40,0

Изобретение относится к легкой про-  
 мышленности, а именно к веществам фор-  
 мулы



где x = 3-0,2; n = 1-9; R - индивидуальные  
 или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H; R' -  
 арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>.

и/или формулы RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,  
 где R' и R'' - одинаковые или разные  
 арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;

R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; n=1-9, и составу для  
 гидрофобизации кож и изделий из кожи.

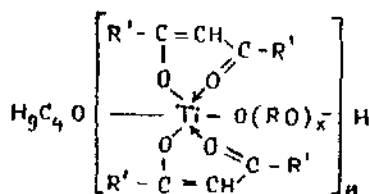
Задача изобретения - разработка соста-  
 ва для гидрофобизации кож или изделий на  
 их основе, более эффективного чем извест-  
 ные.

Известен состав для обработки кож с  
 целью повышения водоотталкивающих  
 свойств (Авт.св. СССР № 922148, кл. C 14 C  
 11/0, БИ № 15, 1982), включающий обработ-  
 ку кож раствором сшивающего агента, в со-

(19) UA (11) 17570 (13) A

став которого входит полиалкил (арил) гидроксилосановая жидкость, полидиалкил(арил)силоксановая жидкость, полиорганосилоксановый каучук, тетраалкокси(арокси)титан и органический растворитель, и длительную сушку кож при 50-60°C. Однако многокомпонентность композиции, наличие в ней ряда дефицитных и дорогостоящих соединений, не имеющих реакционноспособных реакционных групп или с низкой реакционной способностью (полидиалкил(арил)силоксановая жидкость, полиалкил(арил)гидроксилосановая жидкость), многократность нанесения, низкий получаемый гидрофобный эффект (в основном за счет механического заполнения пор кожи) резко ограничивают сферу и объем применения такого состава.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является состав для повышения водоотталкивающих свойств кожи (Авт.св. СССР № 1244182, кл. С 14 С 9/00, БИ № 26, 1986), включающий полиэтилгидроксилосановую жидкость и полидиметилсилоксан в массовом соотношении 1:1, органический растворитель и титансодержащий органический отвердитель формулы

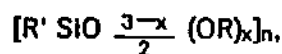


где R = -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; R' = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; x = 375-136; n = 2-7).

Однако многокомпонентность композиции (как и в предыдущем случае) и наличие в ней дорогостоящих и дефицитных полиалкилсилоксановых соединений, обуславливающих эффект гидрофобизации за счет механического заполнения пор, а поэтому и недолговечность такого эффекта, а также практическое отсутствие в структуре титанорганического сшивающего олигомера функциональных групп, многократность процесса нанесения для достижения гидрофобного эффекта и большой расход композиции являются существенными недостатками для широкого использования ее в промышленности.

Задачей изобретения является повышение гидрофобности кож и изделий из них.

Поставленная задача достигается тем, что состав, включающий пропитывающий агент и растворитель, в качестве пропитывающего агента содержит силан- и/или силоксансодержащие алкокси- и/или гидроксисоединения формулы



где R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H;

5 R' - арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; x = 3-0,2; n = 1-9, и/или формулы RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,

где R' и R'' - одинаковые или разные арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; n = 1-9, в сочетании с алкоксильными соединениями титана (например, тетраэтоксититан, тетрабутоксититан или полибутилтитанат) при следующем соотношении компонентов, мас. % на 100% вещество:

15	Силан- и/или силоксансодержащие алкокси- и/или гидроксисоединения	29,9-59,1
	Алкоксильные соединения титана	0,1-0,9
20	Растворитель	70,0-40,0

Отличительным признаком заявляемого изобретения по сравнению с прототипом является использование силан- и/или силоксансодержащих алкокси- и/или гидроксисоединений в сочетании с алкоксильными соединениями титана, что не описано в литературе.

Использование в качестве основы пропитывающего состава силан- и/или силоксансодержащих алкокси- и/или гидроксипроизводных в сочетании с алкоксильными соединениями титана обеспечивает придание коже или материалам и изделиям на ее основе повышенной гидрофобности, а равно и повышенной долговечности при эксплуатации, особенно во влажных условиях (обувь, одежда и т.д.).

Повышение гидрофобности обеспечивается за счет протекания (при последующей после пропитки термообработки или в процессе сушки при нормальных условиях) ряда химических реакций, отличных от реакций, протекающих при пропитке кож по рецептуре прототипа и обуславливающих не временный, как у прототипа, а постоянный гидрофобный эффект.

Как известно (Павлов С.А., Шестаков И.С., Касьянова А.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственных кож, кожи и меха. М.: Легкая промышленность, 1976, с. 269-387), в составе кожи животных имеются в различном соотношении: альбумин, глобулин, коллаген, эластин, ретикулин, мукоидин, в структуре которых содержатся амидные (-C(=O)-NH-),

сложноэфирные (-C(=O)-O-), имидные (-C(=O)-NH-C(=O)-NH-),

амидопептидные (-CH-C(=O)-NH-C(=O)-NH-), уреид-

Таблица 4

Свойства образцов кож, обработанных пропиточными составами

Основ- ная со- става из табл. 1	Расход, мас. %	Химический состав в рас- чете на 9% влаги			Предел прочно- сти при растя- жении, $\times 9,8 \cdot 10^6$ МПа	Напряже- ние при трещине лицевого слоя, $\times 9,8 \cdot 10^6$ МПа	Удлинение, %		Намокаемость, мас. %		Водопроницае- мость, мин		Водо- прони- цае- мость статиче- ские ус- ловия, мл/ /см <sup>2</sup> ч	Возду- хопро- ницае- мость, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ч
		оксида хрома, мас. %	Общая	в том числе в сред- нем слое			при на- пряже- нии $9,8 \cdot 10^6$ МПа	общее	за 24 ч	за 24 ч	статиче- ские ус- ловия	динамиче- ские ус- ловия		
Прото- тип	1,0	0,36	32,1	29,1	2,40	2,32	26,9	53,2	26,6	41,2	220	7,2	0,42	142,0
	3,0	0,37	33,2	29,9	2,60	2,42	27,1	54,1	25,4	40,6	236	7,4	0,40	141,0
	3,5	0,36	31,9	30,1	2,67	2,51	27,0	54,2	24,9	39,8	243	8,0	0,36	143,0
№ 1	1,0	0,48	29,4	26,2	3,32	2,89	25,4	47,0	19,2	30,2	360	14,6	0,01	151,0
	3,0	0,33	31,0	26,5	3,27	3,21	25,7	48,0	11,9	28,3	360	18,3	0,05	150,4
	5,0	0,43	30,5	27,8	3,86	3,35	23,6	48,0	12,3	27,2	360	22,8	0,05	149,0
№ 2	1,0	0,44	29,3	25,9	3,30	2,85	26,0	49,6	19,0	31,4	360	14,9	0,02	150,0
	3,0	0,34	31,2	26,4	3,25	3,15	26,0	48,6	12,0	28,6	360	18,8	0,05	151,5
	5,0	0,45	30,5	27,6	3,80	3,29	24,0	48,3	11,2	27,8	360	23,2	0,04	149,8
№ 3	1,0	0,48	29,5	26,1	3,29	2,83	26,4	52,0	19,0	32,0	360	15,1	0,22	152,0
	2,0	0,39	28,0	25,5	3,46	2,93	24,5	51,3	2,8	29,7	360	15,3	0,14	151,8
	3,0	0,35	31,1	26,5	3,22	3,01	23,6	49,2	12,1	29,0	360	19,2	0,06	151,3
	4,0	0,42	28,7	26,4	3,15	2,90	23,5	49,8	13,7	34,2	360	21,2	0,04	150,3
	5,0	0,47	30,6	27,7	3,70	3,24	24,5	49,2	10,6	28,2	360	23,6	0,05	150,0
№ 4	1,0	0,47	29,4	26,2	3,31	2,82	26,4	51,8	19,2	32,1	360	15,0	0,21	151,0
	3,0	0,37	31,0	26,4	3,21	3,08	23,6	49,1	12,2	29,0	360	19,4	0,06	150,8
	5,0	0,47	30,0	27,8	3,68	3,26	24,4	49,2	10,5	28,3	360	23,8	0,05	150,2
№ 5	1,0	0,43	29,2	26,0	3,38	2,94	26,2	51,2	19,0	29,8	360	15,6	0,19	151,3
	3,0	0,32	29,8	26,2	3,32	3,15	23,2	48,3	12,1	28,7	360	19,6	0,05	150,6
	5,0	0,44	30,5	27,5	3,75	3,34	24,1	48,6	10,1	28,1	360	24,2	0,04	149,9
№ 7	1,0	0,49	29,9	26,7	3,10	2,54	26,6	56,0	19,6	33,4	360	14,6	0,24	150,0
	3,0	0,37	31,6	27,1	3,03	2,81	30,2	51,2	12,4	29,9	360	17,9	0,12	150,9
	5,0	0,52	31,0	28,1	3,40	3,03	25,1	52,1	10,9	29,4	360	21,6	0,07	151,2
№ 11	1,0	0,46	29,3	26,2	3,15	2,65	26,7	52,3	19,1	32,0	360	15,8	0,17	150,0
	3,0	0,36	29,9	26,4	3,01	2,83	24,0	50,0	12,3	29,0	360	19,5	0,05	149,6
	5,0	0,45	30,6	27,6	3,42	3,01	24,9	50,3	10,4	28,1	360	24,0	0,04	149,3
№ 14	1,0	0,49	29,8	27,1	3,17	2,83	27,2	51,0	19,2	32,3	360	15,3	0,19	151,3
	3,0	0,39	31,6	27,6	2,92	2,93	24,2	49,1	12,3	29,2	360	19,1	0,07	150,0
	5,0	0,52	31,0	28,1	3,27	3,12	24,7	49,3	10,8	28,4	360	23,9	0,06	149,8
№ 16	1,0	0,50	29,9	27,1	3,07	2,80	27,0	51,3	19,4	32,5	360	15,4	0,20	151,1
	3,0	0,41	31,8	27,8	2,94	2,89	24,3	49,4	12,5	29,4	360	19,3	0,07	150,6
	5,0	0,53	31,2	28,3	3,17	3,07	24,9	49,2	10,9	28,6	360	24,1	0,07	150,1
Конт- роль	0	0,39	27,5	18,0	2,20	2,06	27,0	58,0	33,1	53,8	38	5,7	0,92	124,0

Упорядник

Техред М.Келамеш

Коректор Л. Лукач

Замовлення 4239

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101





УКРАЇНА

(19) UA (11) 17570 (13) A(51) C 14 C 9/00; C 07 F 7/02ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується  
в редакції заявника

(54) СКЛАД ДЛЯ ПРОСОЧЕННЯ ШКІРИ ТА ВИРОБІВ З НЕЇ

1

(21) 93111550

(22) 12.03.93

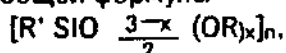
(24) 06.05.97

(46) 31.10.97. Бюл. № 5

(47) 06.05.97

(72) Кузьменко Микола Якович, Бугрим  
Вадім Васильович, Бехарський Владислав  
Йосипович, Долгих Вячеслав Олексійович

(73) Кузьменко Микола Якович (UA)

(57) Состав для пропитки кожи и изделий из  
нее, включающий пропитывающий агент и  
растворитель, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что  
в качестве пропитывающего агента он со-  
держит алкокси- и/или гидроксисоединения  
кремния общей формулыгде R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;R' - арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; x = 3-0,2; n = 1-9.

2

и/или RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,где R' и R'' - одинаковые или разные  
арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

n = 1-9,

в сочетании с алкоксильными соедине-  
ниями титана, а в качестве растворителя -  
любой органический растворитель, раство-  
ряющий заявляемый ряд соединений при  
следующем соотношении компонентов,  
мас. %:Силан- и/или силоксан-  
содержащие алкокси-  
и/или гидроксисоеди-  
нения

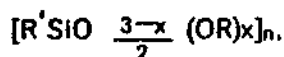
29,1-59,1

Алкоксильные соедине-  
ния титана

0,1-0,9

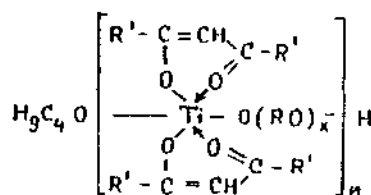
Растворитель

70,0-40,0

Изобретение относится к легкой про-  
мышленности, а именно к веществам фор-  
мулыгде x = 3-0,2; n = 1-9; R - индивидуальные  
или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. R' -  
арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>,и/или формулы RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,где R' и R'' - одинаковые или разные  
арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; n=1-9, и составу для  
гидрофобизации кож и изделий из кожи.Задача изобретения - разработка соста-  
ва для гидрофобизации кож или изделий на  
их основе, более эффективного чем извест-  
ные.Известен состав для обработки кож с  
целью повышения водоотталкивающих  
свойств (Авт.св. СССР № 922148, кл. C 14 C  
11/0, БИ № 15, 1982), включающий обработ-  
ку кож раствором сшивающего агента, в со-(19) UA (11) 17570 (13) A

став которого входит полиалкил (арил) гидроксилосилоксановая жидкость, полидиалкил(арил)силоксановая жидкость, полиорганосилоксановый каучук, тетраалкокси(арокси)титан и органический растворитель, и длительную сушку кож при 50-60°C. Однако многокомпонентность композиции, наличие в ней ряда дефицитных и дорогостоящих соединений, не имеющих реакционноспособных реакционных групп или с низкой реакционной способностью (полидиалкил(арил)силоксановая жидкость, полиалкил(арил)гидроксилосилоксановая жидкость), многократность нанесения, низкий получаемый гидрофобный эффект (в основном за счет механического заполнения пор кожи) резко ограничивают сферу и объем применения такого состава.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является состав для повышения водоотталкивающих свойств кожи (Авт.св. СССР № 1244182, кл. С 14 С 9/00, БИ № 26, 1986), включающий полиэтилгидроксилосилоксановую жидкость и полидиметилсилоксан в массовом соотношении 1:1, органический растворитель и титаносодержащий органический отвердитель формулы

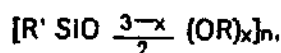


где R = -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; R' = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; x = 375-136; n=2-7).

Однако многокомпонентность композиции (как и в предыдущем случае) и наличие в ней дорогостоящих и дефицитных полиалкилсилоксановых соединений, обуславливающих эффект гидрофобизации за счет механического заполнения пор, а поэтому и недолговечность такого эффекта, а также практическое отсутствие в структуре титанорганического сшивающего олигомера функциональных групп, многократность процесса нанесения для достижения гидрофобного эффекта и большой расход композиции являются существенными недостатками для широкого использования ее в промышленности.

Задачей изобретения является повышение гидрофобности кож и изделий из них.

Поставленная задача достигается тем, что состав, включающий пропитывающий агент и растворитель, в качестве пропитывающего агента содержит силан- и/или силоксансодержащие алкокси- и/или гидроксисоединения формулы



где R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H;

5 R' - арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; x = 3-0,2; n = 1-9, и/или формулы RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,

где R' и R'' - одинаковые или разные арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; n = 1-9, в сочетании с алкоксильными соединениями титана (например, тетраэтоксититан или полибутилтитанат) при следующем соотношении компонентов, мас.% на 100% вещество:

15	Силан- и/или силоксансодержащие алкокси- и/или гидроксисоединения	29,9-59,1
	Алкоксильные соединения титана	0,1-0,9
20	Растворитель	70,0-40,0

Отличительным признаком заявляемого изобретения по сравнению с прототипом является использование силан- и/или силоксансодержащих алкокси- и/или гидроксисоединений в сочетании с алкоксильными соединениями титана, что не описано в литературе.

Использование в качестве основы пропитывающего состава силан- и/или силоксансодержащих алкокси- и/или гидроксипроизводных в сочетании с алкоксильными соединениями титана обеспечивает придание коже или материалам и изделиям на ее основе повышенной гидрофобности, а равно и повышенной долговечности при эксплуатации, особенно во влажных условиях (обувь, одежда и т.д.).

Повышение гидрофобности обеспечивается за счет протекания (при последующей после пропитки термообработки или в процессе сушки при нормальных условиях) ряда химических реакций, отличных от реакций, протекающих при пропитке кож по рецептуре прототипа и обуславливающих не временный, как у прототипа, а постоянный гидрофобный эффект.

Как известно (Павлов С.А., Шестаков И.С., Касьянова А.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственных кож, кожи и меха. М.: Легкая промышленность, 1976, с. 269-387), в составе кожи животных имеются в различном соотношении: альбумин, глобулин, коллаген, эластин, ретикулин, мукоидин, в структуре которых содержатся амидные (-C(=O)-NH-),

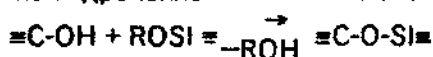
сложноэфирные(-C(=O)-O-), имидные (-C(=O)-NH-C(=O)-NH-),

аминопептидные (-CH-C(=O)-NH-C(=O)-NH-), уреид-

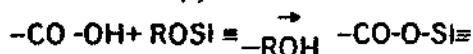
ные ( $\text{=CH-N-C-N-CH=}$ ) связи и свободные гидрофильные функциональные группы: аминные (первичные и вторичные), кислотные и гидроксильные.

Исходя из вышеизложенного, при обработке кожи заявляемыми составами возможно протекание ряда химических реакций, обуславливающих получение повышенного гидрофобного эффекта, в том числе:

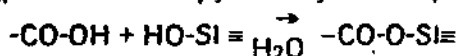
а) переэтерификация алкоксигрупп у атома кремния заявляемого ряда соединений на гидроксильные кожи по схеме:



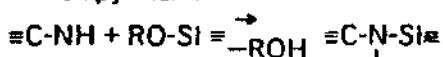
б) переэтерификация алкоксигрупп на карбоксильные группы кожи:



в) конденсация кислотных групп кожи с гидроксильными группами у атома кремния:



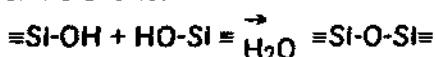
г) переэтерификация алкоксигрупп на аминные группы кожи



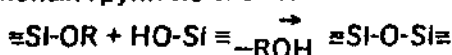
с инактивацией гидрофильных функциональных групп (кислотных, аминных, гидроксильных). Содержащийся у атома кремния органический радикал будет обуславливать придание коже гидрофобных свойств, а выделяющиеся спирт и вода легко улетучиваются с растворителем.

В случае использования соединений кремния с гидроксильными группами (или алкоксильных соединений, содержащих в структуре одновременно алкокси- и гидроксигруппы) придание коже гидрофобности может быть обеспечено и другим типом реакций:

а) конденсацией гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений между собой по схеме:



б) конденсацией алкоксильных и гидроксильных групп по схеме:



в) гидролизом алкоксисоединений влагой воздуха по схеме:



с последующим протеканием реакций по схеме "а", "б" и "в" и образованием в капиллярах и между молекулами кожи пространственно-сшитого полимера, затрудняющего проникновение влаги к гидрофильным группам, снижая набухание в воде. В любом

случае каждая из выше рассмотренных химических реакций будет способствовать повышению гидрофобности кожи и изделий из нее.

Алкоксильные соединения титана в данном случае выполняют роль катализатора реакций переэтерификации алкоксигрупп у кремния с гидроксильными, карбоксильными или аминными группами структуры кожи, снижая температурный барьер протекания реакций и обеспечивая более полную завершенность реакций.

Используемые в предлагаемом техническом решении соединения формулы  $[\text{R}'\text{SiO} \frac{3-x}{2} (\text{OR})_x]_n$  и/или  $\text{RO}(\text{R}'\text{R}''\text{SiO})_n\text{R}$

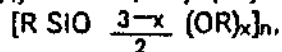
получают непосредственной этерификацией соответствующих хлорсиланов нормальными жирными спиртами ряда: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый концентрации от 100 до 82% по объему с отдувкой выделяющегося хлористого водорода по способу, описанному в Авт.св. СССР № 540883, кл. С 08 С 77/18, 1976, БИ № 48.

Часть из заявляемых соединений выпускается крупнотоннажно в промышленности, в частности продукты этерификации фенилтрихлорсилана этиловым спиртом различной концентрации (под названием "модификатор 113-63" ТУ-6-02-995-75 и "модификатор 113-65" ТУ 6-02-995-75), используемые для модификации бетонов с целью повышения их прочности.

В таблице 1 приведены формулы соединений заявляемого ряда и их физико-химические константы, а также физико-химические константы продукта этерификации кубовых остатков колонны ректификации фенилтрихлорсилана этиловым спиртом 96% (по объему) концентрации, полученного по вышеуказанному способу.

Физико-химические константы исходного кубового остатка колонны ректификации фенилтрихлорсилана завода "Кремнийполимер" (г. Запорожье) следующие: плотность 1,1834 г/см<sup>3</sup>, содержание хлор-иона 20,2%.

В промышленности при непосредственном гидролизе трехфункциональных соединений кремния (хлорсиланов) или их кубовых остатков колонны ректификации в водной среде получают низкомолекулярные продукты общей формулы



где R = CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = 1-3, n = 2-6; соотношение R/Si = 1,2-1,7, содержащие у атома кремния гидроксиль-

ные группы и выпускаемые в виде полидисперсной смеси под названием "пеногаситель АПК-7" (70% по массе толуольный раствор), используемый для гашения пены жидкого мыла "ионол".

В табл.1 приведены следующие примеры соединений, характеризующие объем притязаний заявляемого технического решения:

а) соединения 1-4 - полифенилэтоксисилоксаны с изменяющимися параметрами "х" и "п";

б) аналогично соединения 8-11, в которых в качестве радикала у атома кремния использован метильный радикал;

в) соединения 2,5-7 характеризуют примеры на разную природу спиртовой компоненты радикала -OR;

г) соединения 3,9,12 характеризуют разную природу радикала -R' у атома кремния (фенил, метил, нонил);

д) продукты 16 и 20 характеризуют примеры соединений, у которых концевые функциональные группы - гидроксильные;

е) соединения 13-15 характеризуют примеры линейных алкоксисилоксанов, отличающихся природой радикалов у атома кремния и спиртовой компоненты в алкоксирадикале;

ж) соединения 17 и 18 характеризуют примеры промышленно выпускаемых полифенилэтоксисилоксанов различной молекулярной массы и содержания этоксигрупп;

з) соединения под номерами 21 и 22 характеризуют примеры на смесь продуктов заявляемого ряда соединений.

Пропитку образцов кожи осуществляют по следующей технологии:

а) Пропитка опытными составами.

В ванну с подогретым до 60°C раствором пропитывающего агента (для снижения вязкости и увеличения пропитывающей способности) опускают предварительно нагретые до 60°C образцы кожи таким образом, чтобы пропиточный раствор покрывал их полностью до прекращения выделения пузырьков воздуха (в течение 120 сек). Затем образцы вынимают и дают стечь остаткам раствора 5-6 сек (до прекращения скапывания). Часть образцов подвергают термообработке в термошкафу при температуре 150°C в течение 4 ч, а часть оставляют на воздухе. Термообработанные образцы через 24 часа испытывали по показателям, приведенным в таблице 3. Нетермообработанные образцы помещают на полку в эксикатор, на дне которого налита вода, так, чтобы образцы находились над поверхностью воды на расстоянии не менее 30 мм.

Эксикатор плотно закрывается крышкой и дальнейшее отверждение пропитанных образцов кожи осуществляется в насыщенной парами воды атмосфере. Через определенное время образцы вынимаются, помещаются в дистиллированную воду на 24 часа при 20°C и испытываются на гидрофобность. Водопоглощение в мас.% определялось как разница между массой образца после гидрофобизации и выдержки в воде и массой образца до выдержки в воде, отнесенная к массе пропитанного образца.

б) Пропитка составом по прототипу.

Для приготовления пропитывающего состава по прототипу использовались следующие соединения и продукты:

полиэтилгидросилоксановая жидкость ГЖЖ-94 (ТУ ЕУ 124-56) (содержание активного водорода 1,36, вязкость при 20°C 120 сст, плотность 1,0 г/см<sup>3</sup>) производства Данковского химзавода (Липецкая обл.);

полидиметилсилоксановая жидкость ПМС-400 по ГОСТ 13032-77 производства Запорожского завода "Кремнийполимер" (вязкость 406 сст, плотность 0,98 г/см<sup>3</sup>, температура застывания не выше -60°C);

дибутоксититан-бис(ацетилацетонат) - бледно-желтая жидкость плотностью 1,089 г/см<sup>3</sup>, полученная по методике (Yamamoto, Kambara, J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 4344; C.A., 52, с. 246);

полидиметилсилоксан формулы  $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{356}\text{H}$ , близкой по молекулярной массе к заявляемому в прототипе и полученному по промышленной методике синтеза - основы для высоковязких полидиметилсилоксановых жидкостей (плотность 0,977 г/см<sup>3</sup>, вязкость 14270 сП и молекулярной массы 18300 ед.).

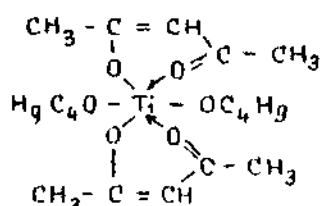
40

Пример 1. Синтез олигомерного продукта путем гетерофункционального взаимодействия дибутоксититан-бис(ацетилацетоната) с полидиметилсилоксаном формулы  $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{356}\text{H}$ .

В реактор, снабженный мешалкой, загрузив, обратным холодильником, загружают 3,92 г (0,01 моля) дибутоксититан-бис(ацетилацетоната)

50

55



и 183 г (0,01 моля) кремнийорганического



$$\text{H}_3\text{C}_4\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{Ti} - \text{O} [\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{O}]_{356} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} \end{array} \right\} 6.3 \text{ H}$$

прочность при растяжении составляет 2,92-3,86 МПа против 2,67 МПа (повышение на 9-38%) для прототипа и 2,2 МПа для контрольного образца (повышение на 33-67%); намокаемость за 24 часа составляет 10,1-19,6 мас. % против 24 мас. % для прототипа (понижение на 4,4-13,9%) и 33,1 мас. % для контрольного образца (понижение на 13,5-13%);

Продолжение табл. 2

	Компоненты	Опытные составы													
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1.	ГКЖ-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	ПМС-400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.	Растворитель 646	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55	-	-
4.	Толуол	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	-	-	55
5.	Растворитель Р-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55	-
6.	Продукт 1 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	Продукт 2 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.	Продукт 3 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	44,4	44,4	44,4
9.	Продукт 4 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.	Продукт 5 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11.	Продукт 6 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.	Продукт 7 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13.	Продукт 8 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.	Продукт 9 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.	Продукт 10 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16.	Продукт 11 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17.	Продукт 12 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18.	Продукт 13 табл. 1	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19.	Продукт 14 табл. 1	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.	Продукт 15 табл. 1	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.	Продукт 16 табл. 1	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.	Продукт 17 табл. 1	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23.	Продукт 18 табл. 1	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-
24.	Продукт 19 табл. 1	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-
25.	Продукт 20 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-
26.	Продукт 21 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-
27.	Продукт 22 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-
28.	Тетрабутокситан	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-	0,6	0,6	0,5
29.	Полибутилтитанат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
30.	Титанорганическое соединение по про- тотипу	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

15

17570

16

	Компоненты	Опытные составы					
		27	28	29	30	31	32
1	ГКЖ-94	-	-	-	-	-	-
2	ПМС-400	-	-	-	-	-	-
3	Растворитель 646	-	-	-	-	-	-
4	Толуол	55	55	55	55	70	40
5	Растворитель Р-4	-	-	-	-	-	-
6	Продукт 1 табл. 1	-	-	-	-	-	-
7	Продукт 2 табл. 1	-	-	-	-	-	-
8	Продукт 3 табл. 1	44,9	44,9	44,1	43,5	29,9	59,1
9	Продукт 4 табл. 1	-	-	-	-	-	-
10	Продукт 5 табл. 1	-	-	-	-	-	-
11	Продукт 6 табл. 1	-	-	-	-	-	-
12	Продукт 7 табл. 1	-	-	-	-	-	-
13	Продукт 8 табл. 1	-	-	-	-	-	-
14	Продукт 9 табл. 1	-	-	-	-	-	-
15	Продукт 10 табл. 1	-	-	-	-	-	-
16	Продукт 11 табл. 1	-	-	-	-	-	-
17	Продукт 12 табл. 1	-	-	-	-	-	-
18	Продукт 13 табл. 1	-	-	-	-	-	-
19	Продукт 14 табл. 1	-	-	-	-	-	-
20	Продукт 15 табл. 1	-	-	-	-	-	-
21	Продукт 16 табл. 1	-	-	-	-	-	-
22	Продукт 17 табл. 1	-	-	-	-	-	-
23	Продукт 18 табл. 1	-	-	-	-	-	-
24	Продукт 19 табл. 1	-	-	-	-	-	-
25	Продукт 20 табл. 1	-	-	-	-	-	-
26	Продукт 21 табл. 1	-	-	-	-	-	-
27	Продукт 22 табл. 1	-	-	-	-	-	-
28	Тетрабутоксититан	0,1	0,6	0,9	1,5	0,1	0,9
29	Полибутилти- танат	-	-	-	-	-	-
30	Титанорганическое соединение по про- тотипу	-	-	-	-	-	-
	Итого	100	100	100	100	100	100

Свойства пропитанных образцов кожи

	Показатели	Конт- роль	Про- тотип	Опытные составы													
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Расход пропитывающего агента, г/кв.м	2.5	2.5	1.60	1.54	1.57	1.61	1.63	1.64	1.59	1.62	1.58	1.62	1.64	1.59	1.58	1.61
2	Водопоглощение за 24 часа в дистиллированной воде при 20°C, мас %																
	- отвержденных после пропитки	65.0	40.7	26.0	26.2	28.2	28.7	26.0	26.2	26.7	28.0	27.6	26.0	28.2	26.3	27.2	26.4
	4 ч при 150°C выдержанных в атмосфере, насыщенной парами воды, через сутки																
	1	70.0	45.6	24.6	24.9	25.3	25.1	22.0	24.9	26.9	22.6	22.9	23.2	23.3	20.3	21.3	21.6
	2	75.0	48.2	25.3	25.1	25.7	25.0	22.6	25.6	27.2	23.6	23.7	23.8	24.2	22.4	23.6	23.9
	5	82.0	49.4	23.2	23.7	24.1	24.2	21.2	23.8	25.9	21.6	22.3	22.6	23.6	20.1	22.0	22.7
	12	90.0	50.2	22.8	23.1	23.8	23.9	20.6	23.2	25.0	20.1	20.7	21.0	21.2	18.9	20.2	20.0

Продолжение табл. 3

	Показатели	Опытные составы																	
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
1	Расход пропитывающего агента, г/кв.м	1.60	1.59	1.60	1.61	1.62	1.58	1.64	1.57	1.61	1.60	1.61	1.28	1.60	1.59	1.56	1.54	1.52	2.40
2	Водопоглощение за 24 часа в дистиллированной воде при 20°C, мас %																		
	- отвержденных после пропитки	26.0	27.3	28.0	29.6	29.4	28.4	27.2	26.8	29.3	29.7	29.8	34.9	29.2	28.7	27.3	27.2	29.1	26.8
	4 ч при 150°C выдержанных в атмосфере, насыщенной парами воды, через сутки																		
	1	20.0	22.7	24.7	25.1	25.6	23.0	23.8	20.9	25.7	25.3	25.4	*	26.7	25.3	25.1	25.1	26.7	25.1
	2	22.7	24.2	25.0	25.6	24.9	24.2	24.2	23.2	26.1	25.6	25.7	*	28.3	25.7	25.3	25.3	28.3	25.3
	5	21.0	23.0	23.8	24.0	24.1	22.1	22.6	21.6	24.0	24.2	24.1	*	27.1	24.1	23.8	23.7	27.1	23.8
	12	19.3	20.3	23.4	23.8	23.7	20.0	21.9	19.7	23.7	23.8	23.9	*	26.1	23.8	23.4	23.4	26.1	23.4

Таблица 4

Свойства образцов кож, обработанных пропиточными составами

Основ- ная со- став из табл. 1	Расход, мас. %	Химический состав в рас- чете на 0% влаги			Предел прочно- сти при растя- жении, $\times 9,8 \cdot 10^6$ МПа	Напряже- ние при трещине лицевого слоя, $\times 9,8 \cdot 10^6$ МПа	Удлинение, %		Намокшесть, мас. %		Водопроницае- мость, мм		Водо- прони- цае- мость статиче- ские ус- ловия, мл/ /см <sup>2</sup> ·ч	Возду- хопро- ницае- мость, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·ч
		оксида хрома, мас. %	Общая	в том числе в сред- нем слое			при на- пряже- нии $9,8 \cdot 10^6$ МПа	общее	за 24 ч	за 24 ч	статиче- ские ус- ловия	динамиче- ские ус- ловия		
Прото- тип	1.0	0.36	32,1	29,1	2,40	2,32	28,9	53,2	26,6	41,2	220	7,2	0,42	142,0
	3.0	0.37	33,2	29,9	2,60	2,42	27,1	54,1	25,4	40,6	238	7,4	0,40	141,0
	3.5	0.35	31,9	30,1	2,67	2,51	27,0	54,2	24,9	39,8	243	8,0	0,36	143,0
№ 1	1.0	0.48	29,4	26,2	3,32	2,89	25,4	47,0	19,2	30,2	360	14,6	0,01	151,0
	3.0	0.33	31,0	26,5	3,27	3,21	25,7	48,0	11,9	28,3	360	18,3	0,05	150,4
	5.0	0.43	30,5	27,8	3,86	3,35	23,6	48,0	12,3	27,2	360	22,8	0,05	149,0
№ 2	1.0	0.44	29,3	25,9	3,30	2,85	26,0	49,6	19,0	31,4	360	14,9	0,02	150,0
	3.0	0.34	31,2	26,4	3,25	3,15	26,0	48,6	12,0	28,6	360	18,8	0,05	151,5
	5.0	0.45	30,5	27,6	3,80	3,29	24,0	48,3	11,2	27,8	360	23,2	0,04	149,8
№ 3	1.0	0.48	29,5	26,1	3,29	2,83	26,4	52,0	19,0	32,0	360	15,1	0,22	152,0
	2.0	0.39	28,0	25,5	3,46	2,93	24,5	51,3	2,8	29,7	360	15,3	0,14	151,8
	3.0	0.35	31,1	26,5	3,22	3,01	23,6	49,2	12,1	29,0	360	19,2	0,06	151,3
	4.0	0.42	28,7	26,4	3,15	2,90	23,5	49,8	13,7	34,2	360	21,2	0,04	150,3
	5.0	0.47	30,6	27,7	3,70	3,24	24,5	49,2	10,6	28,2	360	23,6	0,05	150,0
№ 4	1.0	0.47	29,4	26,2	3,31	2,82	26,4	51,8	19,2	32,1	360	15,0	0,21	151,0
	3.0	0.37	31,0	26,4	3,21	3,06	23,6	49,1	12,2	29,0	360	19,4	0,06	150,8
	5.0	0.47	30,0	27,8	3,68	3,26	24,4	49,2	10,5	28,3	360	23,8	0,05	150,2
№ 5	1.0	0.43	29,2	26,0	3,38	2,94	26,2	51,2	19,0	29,8	360	15,6	0,19	151,3
	3.0	0.32	29,8	26,2	3,32	3,15	23,2	48,3	12,1	28,7	360	19,6	0,05	150,6
	5.0	0.44	30,5	27,5	3,75	3,34	24,1	48,6	10,1	28,1	360	24,2	0,04	149,9
№ 7	1.0	0.49	29,9	26,7	3,10	2,54	26,6	56,0	19,6	33,4	360	14,6	0,24	150,0
	3.0	0.37	31,6	27,1	3,03	2,81	30,2	51,2	12,4	29,9	360	17,9	0,12	150,9
	5.0	0.52	31,0	28,1	3,40	3,03	25,1	52,1	10,9	29,4	360	21,6	0,07	151,2
№ 11	1.0	0.46	29,3	26,2	3,15	2,65	26,7	52,3	19,1	32,0	360	15,8	0,17	150,0
	3.0	0.36	29,9	26,4	3,01	2,83	24,0	50,0	12,3	29,0	360	19,5	0,05	149,6
	5.0	0.45	30,6	27,6	3,42	3,01	24,9	50,3	10,4	28,1	360	24,0	0,04	149,3
№ 14	1.0	0.49	29,8	27,1	3,17	2,83	27,2	51,0	19,2	32,3	360	15,3	0,19	151,3
	3.0	0.39	31,6	27,6	2,92	2,93	24,2	49,1	12,3	29,2	360	19,1	0,07	150,0
	5.0	0.52	31,0	28,1	3,27	3,12	24,7	49,3	10,8	28,4	360	23,9	0,06	149,8
№ 16	1.0	0.50	29,9	27,1	3,07	2,80	27,0	51,3	19,4	32,5	360	15,4	0,20	151,1
	3.0	0.41	31,8	27,8	2,94	2,89	24,3	49,4	12,5	29,4	360	19,3	0,07	150,6
	5.0	0.53	31,2	28,3	3,17	3,07	24,9	49,2	10,9	28,6	360	24,1	0,07	150,1
Конт- роль	0	0.39	27,5	18,0	2,20	2,06	27,0	58,0	33,1	53,8	38	5,7	0,92	124,0

Упорядник

Техред М.Келамеш

Коректор Л. Лукач

Замовлення 4239

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101





УКРАЇНА

(19) UA (11) 17570 (13) A

(51) C 14 C 9/00; C 07 F 7/02

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується  
в редакції заявника

(54) СКЛАД ДЛЯ ПРОСОЧЕННЯ ШКІРИ ТА ВИРОБІВ З НЕЇ

1

(21) 93111550

(22) 12.03.93

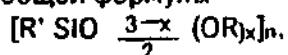
(24) 06.05.97

(46) 31.10.97, Бюл. № 5

(47) 06.05.97

(72) Кузьменко Микола Якович, Бугрим  
Вадім Васильович, Бехарський Владіслав  
Йосипович, Долгих Вячеслав Олексійович

(73) Кузьменко Микола Якович (UA)

(57) Состав для пропитки кожи и изделий из  
нее, включающий пропитывающий агент и  
растворитель, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что  
в качестве пропитывающего агента он со-  
держит алкокси- и/или гидроксисоединения  
кремния общей формулыгде R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;R' - арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; x = 3-0,2; n = 1-9.

2

и/или RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,где R' и R'' - одинаковые или разные  
арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

n = 1-9,

в сочетании с алкоксильными соедине-  
ниями титана, а в качестве растворителя -  
любой органический растворитель, раство-  
ряющий заявляемый ряд соединений при  
следующем соотношении компонентов,  
мас. %:Силан- и/или силоксан-  
содержащие алкокси-  
и/или гидроксисоеди-  
нения

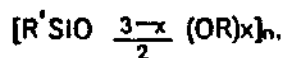
29,1-59,1

Алкоксильные соедине-  
ния титана

0,1-0,9

Растворитель

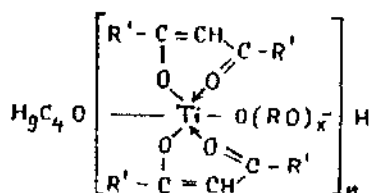
70,0-40,0

Изобретение относится к легкой про-  
мышленности, а именно к веществам фор-  
мулыгде x = 3-0,2; n = 1-9; R - индивидуальные  
или смесь -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H; R' -  
арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>,и/или формулы RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,где R' и R'' - одинаковые или разные  
арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; n=1-9, и составу для  
гидрофобизации кож и изделий из кожи.Задача изобретения - разработка соста-  
ва для гидрофобизации кож или изделий на  
их основе, более эффективного чем извест-  
ные.Известен состав для обработки кож с  
целью повышения водоотталкивающих  
свойств (Авт.св. СССР № 922148, кл. C 14 C  
11/0, БИ № 15, 1982), включающий обработ-  
ку кож раствором сшивающего агента, в со-

(19) UA (11) 17570 (13) A

став которого входит полиалкил (арил) гидроксиксиксановая жидкость, полидиалкил(арил)силоксановая жидкость, полиорганосилоксановый каучук, тетраалкокси(арокси)титан и органический растворитель, и длительную сушку кож при 50-60°C. Однако многокомпонентность композиции, наличие в ней ряда дефицитных и дорогостоящих соединений, не имеющих реакционноспособных реакционных групп или с низкой реакционной способностью (полидиалкил(арил)силоксановая жидкость, полиалкил(арил)гидроксиксиксановая жидкость), многократность нанесения, низкий получаемый гидрофобный эффект (в основном за счет механического заполнения пор кожи) резко ограничивают сферу и объем применения такого состава.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является состав для повышения водоотталкивающих свойств кожи (Авт. св. СССР № 1244182, кл. С 14 С 9/00, БИ № 26, 1986), включающий полиэтилгидроксиксиксановую жидкость и полидиметилсилоксан в массовом соотношении 1:1, органический растворитель и титансодержащий органический отвердитель формулы

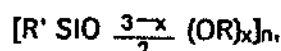


где R = -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; R' = -CH<sub>3</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-; x = 375-136; n = 2-7).

Однако многокомпонентность композиции (как и в предыдущем случае) и наличие в ней дорогостоящих и дефицитных полиалкилсилоксановых соединений, обуславливающих эффект гидрофобизации за счет механического заполнения пор, а поэтому и недолговечность такого эффекта, а также практическое отсутствие в структуре титанорганического сшивающего олигомера функциональных групп, многократность процесса нанесения для достижения гидрофобного эффекта и большой расход композиции являются существенными недостатками для широкого использования ее в промышленности.

Задачей изобретения является повышение гидрофобности кож и изделий из них.

Поставленная задача достигается тем, что состав, включающий пропитывающий агент и растворитель, в качестве пропитывающего агента содержит силан- и/или силоксансодержащие алкокси- и/или гидроксисоединения формулы



где R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, H;

5 R' - арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; x = 3-0,2; n = 1-9, и/или формулы RO(R'R''SiO)<sub>n</sub>R,

где R' и R'' - одинаковые или разные арил, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>; R - индивидуальные или смесь -CH<sub>3</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; n = 1-9, в сочетании с алкоксильными соединениями титана (например, тетраэтоксититан или полибутилтитанат) при следующем соотношении компонентов, мас. % на 100% вещество:

15	Силан- и/или силоксан-содержащие алкокси- и/или гидроксисоединения	29,9-59,1
	Алкоксильные соединения титана	0,1-0,9
20	Растворитель	70,0-40,0

Отличительным признаком заявляемого изобретения по сравнению с прототипом является использование силан- и/или силоксансодержащих алкокси- и/или гидроксисоединений в сочетании с алкоксильными соединениями титана, что не описано в литературе.

Использование в качестве основы пропитывающего состава силан- и/или силоксансодержащих алкокси- и/или гидроксипроизводных в сочетании с алкоксильными соединениями титана обеспечивает придание коже или материалам и изделиям на ее основе повышенной гидрофобности, а равно и повышенной долговечности при эксплуатации, особенно во влажных условиях (обувь, одежда и т.д.).

Повышение гидрофобности обеспечивается за счет протекания (при последующей после пропитки термообработки или в процессе сушки при нормальных условиях) ряда химических реакций, отличных от реакций, протекающих при пропитке кож по рецептуре прототипа и обуславливающих не временный, как у прототипа, а постоянный гидрофобный эффект.

Как известно (Павлов С.А., Шестаков И.С., Касьянова А.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственных кож, кожи и меха, М.: Легкая промышленность, 1976, с. 269-387), в составе кожи животных имеются в различном соотношении: альбумин, глобулин, коллаген, эластин, ретикулин, мукоидин, в структуре которых содержатся амидные (-C(=O)-NH-),

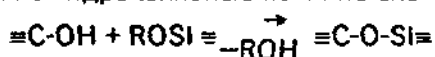
сложноэфирные (-C(=O)-O-), имидные (-CH<sub>2</sub>-NH-C(=O)-NH-CH<sub>2</sub>-), амидопептидные (-CH-C(=O)-NH-C(=O)-NH-), уреид-



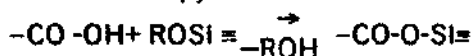
ные  $(-\text{CH}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-)$  связи и свободные  
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ | \quad || \quad | \end{array}$   
 гидрофильные функциональные группы:  
 аминные (первичные и вторичные), кислот-  
 ные и гидроксильные.

Исходя из вышеизложенного, при обра-  
 ботке кожи заявляемыми составами воз-  
 можно протекание ряда химических  
 реакций, обуславливающих получение по-  
 вышенного гидрофобного эффекта, в том  
 числе:

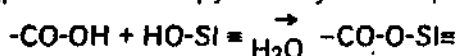
а) переэтерификация алкоксигрупп у  
 атома кремния заявляемого ряда соедине-  
 ний на гидроксильные кожи по схеме:



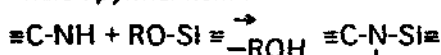
б) переэтерификация алкоксигрупп на  
 карбоксильные группы кожи:



в) конденсация кислотных групп кожи с  
 гидроксильными группами у атома кремния:



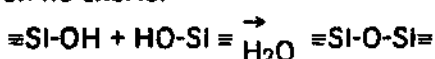
г) переэтерификация алкоксигрупп на  
 аминные группы кожи



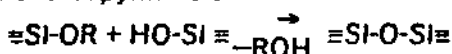
с инактивацией гидрофильных функцио-  
 нальных групп (кислотных, аминных, гидро-  
 ксильных). Содержащийся у атома кремния  
 органический радикал будет обуславливать  
 придание коже гидрофобных свойств, а вы-  
 деляющиеся спирт и вода легко улетучива-  
 ются с растворителем.

В случае использования соединений  
 кремния с гидроксильными группами (или  
 алкоксильных соединений, содержащих в  
 структуре одновременно алкокси- и гидро-  
 ксигруппы) придание коже гидрофобности  
 может быть обеспечено и другим типом ре-  
 акций:

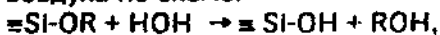
а) конденсацией гидроксилсодержащих  
 кремнийорганических соединений между  
 собой по схеме:



б) конденсацией алкоксильных и гидро-  
 ксильных групп по схеме:



в) гидролизом алкоксисоединений вла-  
 гой воздуха по схеме:



с последующим протеканием реакций по  
 схеме "а", "б" и "в" и образованием в капил-  
 лях и между молекулами кожи простран-  
 ственно-сшитого полимера, затрудняющего  
 проникновение влаги к гидрофильным груп-  
 пам, снижая набухание в воде. В любом

случае каждая из вышерассмотренных хи-  
 мических реакций будет способствовать по-  
 вышению гидрофобности кожи и изделий из  
 нее.

5 Алкоксильные соединения титана в дан-  
 ном случае выполняют роль катализатора  
 реакций переэтерификации алкоксигрупп у  
 кремния с гидроксильными, карбоксильны-  
 ми или аминными группами структуры ко-  
 жи, снижая температурный барьер  
 протекания реакций и обеспечивая более  
 полную завершенность реакций.

Используемые в предлагаемом тех-  
 ническом решении соединения формулы  
 15  $[\text{R}'\text{SiO} \frac{3-x}{2} (\text{OR})_x]_n$  и/или  $\text{RO}(\text{R}'\text{R}''\text{SiO})_n\text{R}$

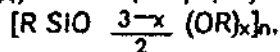
получают непосредственной этерифика-  
 цией соответствующих хлорсиланов нор-  
 мальными жирными спиртами ряда:  
 20 метиловый, этиловый, пропиловый, бутило-  
 вый концентрации от 100 до 82 % по объему  
 с отдувкой выделяющегося хлористого во-  
 дорода по способу, описанному в Авт.св.  
 СССР № 540883, кл. С 08 С 77/18, 1976, БИ  
 № 48.

Часть из заявляемых соединений выпу-  
 скается крупнотоннажно в промышленно-  
 сти, в частности продукты этерификации  
 фенилтрихлорсилана этиловым спиртом  
 30 различной концентрации (под названием  
 "модификатор 113-63" ТУ-6-02-995-75 и "мо-  
 дификатор 113-65" ТУ 6-02-995-75), исполь-  
 зуемые для модификации бетонов с целью  
 повышения их прочности.

В таблице 1 приведены формулы соеди-  
 нений заявляемого ряда и их физико-хими-  
 ческие константы, а также  
 физико-химические константы продукта  
 этерификации кубовых остатков колонны  
 40 ректификации фенилтрихлорсилана этило-  
 вым спиртом 96 % (по объему) concentra-  
 ции, полученного по вышеуказанному  
 способу.

Физико-химические константы исход-  
 ного кубового остатка колонны ректифика-  
 ции фенилтрихлорсилана завода  
 45 "Кремнийполимер" (г. Запорожье) следую-  
 щие: плотность 1,1834 г/см<sup>3</sup>, содержание  
 хлор-иона 20,2 %.

В промышленности при непосредст-  
 венном гидролизе трехфункциональных со-  
 единений кремния (хлорсиланов) или их  
 кубовых остатков колонн ректификации в  
 водной среде получают низкомолекулярные  
 55 продукты общей формулы



где R = CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = 1-3, n = 2-6;  
 соотношение R/Si = 1,2-1,7,  
 содержащие у атома кремния гидроксиль-

ные группы и выпускаемые в виде полидисперсной смеси под названием "пеногаситель АПК-7" (70% по массе толуольный раствор), используемый для гашения пены жидкого мыла "ионол".

В табл.1 приведены следующие примеры соединений, характеризующие объем притязаний заявляемого технического решения:

а) соединения 1-4 - полифенилэтоксисилоксаны с изменяющимися параметрами "х" и "н";

б) аналогично соединения 8-11, в которых в качестве радикала у атома кремния использован метильный радикал;

в) соединения 2,5-7 характеризуют примеры на разную природу спиртовой компоненты радикала -OR;

г) соединения 3,9,12 характеризуют разную природу радикала -R' у атома кремния (фенил, метил, нонил);

д) продукты 16 и 20 характеризуют примеры соединений, у которых концевые функциональные группы - гидроксильные;

е) соединения 13-15 характеризуют примеры линейных алкоксисилоксанов, отличающихся природой радикалов у атома кремния и спиртовой компоненты в алкоксисиладикале;

ж) соединения 17 и 18 характеризуют примеры промышленно выпускаемых полифенилэтоксисилоксанов различной молекулярной массы и содержания этоксигрупп;

з) соединения под номерами 21 и 22 характеризуют примеры на смесь продуктов заявляемого ряда соединений.

Пропитку образцов кожи осуществляют по следующей технологии:

а) Пропитка опытными составами.

В ванну с подогретым до 60°C раствором пропитывающего агента (для снижения вязкости и увеличения пропитывающей способности) опускают предварительно нагретые до 60°C образцы кожи таким образом, чтобы пропиточный раствор покрывал их полностью до прекращения выделения пузырьков воздуха (в течение 120 сек). Затем образцы вынимают и дают стечь остаткам раствора 5-6 сек (до прекращения скапливания). Часть образцов подвергают термообработке в термошкафу при температуре 150°C в течение 4 ч, а часть оставляют на воздухе. Термообработанные образцы через 24 часа испытывали по показателям, приведенным в таблице 3. Нетермообработанные образцы помещают на полку в эксикатор, на дне которого налита вода, так, чтобы образцы находились над поверхностью воды на расстоянии не менее 30 мм.

Эксикатор плотно закрывается крышкой и дальнейшее отверждение пропитанных образцов кожи осуществляется в насыщенной парами воды атмосфере. Через определенное время образцы вынимаются, помещаются в дистиллированную воду на 24 часа при 20°C и испытываются на гидрофобность. Водопоглощение в мас. % определялось как разница между массой образца после гидрофобизации и выдержки в воде и массой образца до выдержки в воде, отнесенная к массе пропитанного образца.

б) Пропитка составом по прототипу.

Для приготовления пропитывающего состава по прототипу использовались следующие соединения и продукты:

полиэтилгидросилоксановая жидкость ГЖЖ-94 (ТУ ЕУ 124-56) (содержание активного водорода 1,36, вязкость при 20°C 120 сст, плотность 1,0 г/см<sup>3</sup>) производства Данковского химзавода (Липецкая обл.);

полидиметилсилоксановая жидкость ПМС-400 по ГОСТ 13032-77 производства Запорожского завода "Кремнийполимер" (вязкость 406 сст, плотность 0,98 г/см<sup>3</sup>, температура застывания не выше -60°C);

дибутоксититан-бис(ацетилацетонат) - бледно-желтая жидкость плотностью 1,089 г/см<sup>3</sup>, полученная по методике (Yamamoto, Kambara, J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 4344; C.A., 52, с. 246);

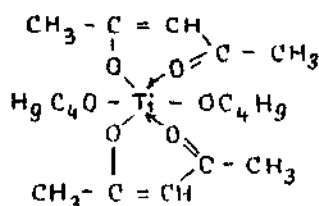
полидиметилсилоксан формулы  $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{356}\text{H}$ , близкой по молекулярной массе к заявляемому в прототипе и полученному по промышленной методике синтеза - основы для высоковязких полидиметилсилоксановых жидкостей (плотность 0,977 г/см<sup>3</sup>, вязкость 14270 сП и молекулярной массы 18300 ед.).

**Пример 1.** Синтез олигомерного продукта путем гетерофункционального взаимодействия дибутоксититан-бис(ацетилацетоната) с полидиметилсилоксаном формулы  $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{356}\text{H}$ .

В реактор, снабженный мешалкой, затвором, обратным холодильником, загружают 3,92 г (0,01 моля) дибутоксититан-бис(ацетилацетоната)

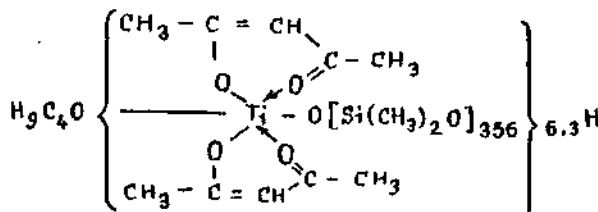
50

55



и 183 г (0,01 моля) кремнийорганического

полидиметилсилоксандиола формулы  $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{356}\text{H}$ . Смесь перемешивают в течение часа при  $25^\circ\text{C}$ . Затем температуру поднимают до  $120^\circ\text{C}$ , перемешивают еще два часа при данной температуре и вакуумируют от выделившегося бутилового спирта до постоянной массы. В кубе получено 185,8 г (99,4% от теоретического) вязкой, слегка окрашенной светло-желтой жидкости, примерно соответствующей соединению формулы



со следующими характеристиками:  $n_D^{20} = 1,504$  и  $d_4^{20} = 0,987 \text{ г/см}^3$ .

Затем готовят композицию по прототипу для гидрофобизации кожи следующего состава, мас. %:

Смесь полиизтилгидро- силоксановой жид- кости (ГКЖ-94) с поли- диметилсилоксановой (ПМС-400) в массовом соотношении 1:1	30
Синтезированное ти- тан(диацетилацетонат) алкоксисилиеисодер- жащее соединение вы- шеприведенной формулы	4
Толуол	66

Низкая концентрация пропиточного состава по прототипу в сравнении с заявляемым составом обусловлена использованием более высокомолекулярных соединений и, соответственно, образованием очень вязких растворов при концентрации более 34%, что весьма затрудняет работу с ними и резко повышает расход.

В остальном для сравнительной оценки эффективности гидрофобизации методика пропитки образцов кожи составом по прототипу и опытными составами была идентичной.

Составы пропиточных композиций приведены в таблице 2. Свойства образцов кожи, пропитанных данными составами, приведены в таблице 3. Номера опытов в табл. 2 и 3 идентичны.

В качестве образцов для пропитки взяты образцы кожи хромового дубления для верха обуви размером  $200 \times 10 \text{ мм}$  и толщиной 1,6 мм.

Расход гидрофобизирующего агента определяют по разности массы образца кожи после пропитки и сушки при нормальных условиях 24 часа и массы образца до пропитки, отнесенной к массе исходного образца и выраженной в %.

Во всех случаях эффективность повышения гидрофобности кожи оценивают по водопоглощению образцов и расходу пропитывающего агента.

Как видно из экспериментальных данных, опытные образцы кожи, пропитанные опытными составами, во всех случаях показывают лучшую гидрофобность (водопоглощение их колеблется в пределах от 26 до 34,9 мас. % против 40,7% для образца, пропитанного составом по прототипу, что составляет улучшение показателя на 16-44%). Причем расход пропитывающего агента в составе по прототипу на 50% выше.

В табл. 4 приведены данные расширенных испытаний пропитанных образцов кож.

В качестве образцов для испытаний взят дубленый полуфабрикат юфти обувной, выработанный по типовой методике методом оксиметрической бахромы.

Жирование образцов проводят расплавом жиров состава (в мас. частях):

Синтетический жир	60
Рыбий жир	20
Кожевенная паста	20

Расход жировой композиции составлял 20% от массы кож в расчете на чистый жир. Опытные образцы совместно с жированием обрабатывали основой пропиточных составов (при ее различных расходах). Для этого перед жированием в жировую композицию добавляли основу пропиточного состава. Дальнейшая обработка до готовой продукции осуществляется по типовой общепринятой методике. В качестве контрольного - приведены данные для образца, обработанного только расплавом жиров вышеприведенного состава.

Как и в предыдущих опытах, во всех случаях опытные составы показывают более высокий гидрофобизирующий эффект, чем состав по прототипу или контрольный, используемый в промышленности. В том числе по некоторым показателям:

прочность при растяжении составляет 2,92-3,86 МПа против 2,67 МПа (повышение на 9-38%) для прототипа и 2,2 МПа для контрольного образца (повышение на 33-67%); намокаемость за 24 часа составляет 10,1-19,6 мас. % против 24 мас. % для прототипа (понижение на 4,4-13,9%) и 33,1 мас. % для контрольного образца (понижение на 13,5-13%);

водопроницаемость опытных образцов в динамических условиях составляет 14,6-24,2 мин против 7,2 мин для прототипа и 5,7 мин для контрольного образца (понижение

составляет соответственно 100-250% и 142-350%).

Аналогично улучшаются и другие показатели.

5

Физико-химические константы использованных алкоксисиланов и силоксанов

Таблица 1

№№ п/п	Название	Структурная формула	$\rho_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta_{кин}^{20}$ , сСтОКС	Молекуляр- ная масса	-OR, мас. %	Г-экв. (по OR)
1	Фенилтриэтоксисилан	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	1,4610	0,9970	3,5	240	56,24	80,0
2	Полифенилэтоксисилоксан	$[C_6H_5SiO_{0,545}(OC_2H_5)_{1,91}]_{2,32}$	1,4890	1,0638	8,0	463	43,27	104,3
3	Полифенилэтоксисилоксан	$[C_6H_5SiO_{1,185}(OC_2H_5)_{0,63}]_{5,68}$	1,5350	1,1877	25,4	864	18,64	242,0
4	Полифенилэтоксисилоксан	$[C_6H_5SiO_{1,387}(OC_2H_5)_{0,2}(OH)_{0,19}]_{9,06}$	1,5670	1,2940*	застеклов	1295	9,23	461,0
5	Полифенилметоксисилоксан	$[C_6H_5SiO_{0,795}(OCH_3)_{1,45}]_{2,19}$	1,5200	1,1320	42,0	517	27,67	112,0
6	Полифенилпропоксисилоксан	$[C_6H_5SiO_{0,993}(OC_3H_7)_{1,01}]_{3,90}$	1,5007	1,0512	27,0	704	33,02	179,0
7	Полифенилбутоксисилоксан	$[C_6H_5SiO_{0,999}(OC_4H_9)_{1,02}]_{3,38}$	1,4955	1,0437	38,0	662	38,30	191,0
8	Метилтриэтоксисилан	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	1,3869	0,9380	1,2	179	75,20	59,3
9	Полиметилэтоксисилоксан	$[CH_3SiO_{0,70}(OC_2H_5)_{1,6}]_6$	1,4015	1,0140	17,8	730	55,20	76,2
10	Полиметилэтоксисилоксан	$[CH_3SiO_{1,30}(OC_2H_5)_{0,6}]_{3,31}$	1,4095	1,0280	264,0	739	49,60	148,5
11	Полиметилэтоксисилоксан	$[CH_3SiO_{1,40}(OC_2H_5)_{0,20}]_{3,3}$	1,4105	1,0320	346,0	796	12,6	358,0
12	Полиэтилэтоксисилоксан	$[C_2H_5SiO_{0,85}(OC_2H_5)_{1,30}]_{4,0}$	1,4409	0,9286	32,6	878	23,1	195,5
13	Полиметилфенилдиэтоксисилоксан	$C_2H_5O[Si(C_6H_5)(CH_3)O]_{4,2}C_2H_5$	1,4937	1,0159	15,7	651	13,8	325,5
14	Полидифенилдиэтоксисилоксан	$C_2H_5O[Si(C_6H_5)_2O]_{4,1}C_2H_5$	1,5440	1,0745	69,7	887	10,15	443,3

Продолжение табл. 1

№№ п/п	Название	Структурная формула	$\rho_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta_{кин}^{20}$ , сСтОКС	Молекуляр- ная масса	-OR, мас. %	Г-экв. (по OR)
15	Полиметилдиметоксисилоксан	$CH_3O[Si(CH_3)_2O]_{4,6}CH_3$	1,4099	1,0004	10,3	387	16,0	193,5
16	Полиметилфенилдиэтоксисилоксан	$HO[Si(C_6H_5)(CH_3)O]_{3,0}H$	1,5215	1,1346	42,3	817	3,93	417,0
17	Модификатор 113-63 (ТУ 6-02-995-75)*	—	1,4920	1,0670	12,0	530	37,50	121,0
18	Модификатор 113-63 (ТУ 6-02-995-75)*	—	1,5310	1,1240	13,8	720	14,0	321,0
19	Продукт этерификации кубовых остатков колонны ректификации фенилтрихлорсилана 96% (по объему) этиловым спиртом	—	1,5753	1,1066	28,0	310	12,66	355,0
20	Пенегаситель АПК-7 (ТУ 6-02-1-223-83) (70% по массе раствор в толуоле)	—	—	—	—	—	—	—
21	Смесь продуктов 3 и 5 в соотношении 1:1, мас. ч	—	1,5270	1,1579	152,3	687	23,20	176,0
22	Смесь продуктов 3 и 5 в соотношении 1:1, мас. ч	—	1,4503	1,0100	13,2	512	14,9	253,0

\* Приведена кинематическая вязкость 50% по массе растворов в толуоле.

Рецептуры пропиточных составов (содержание компонентов дано в мас. %) Таблица 2

	Компоненты	Конт- роль	Прото- тип	Опытные составы											
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	ГКЖ-94	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	ПМС-400	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Растворитель 646	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.	Толуол	100	66,0	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
5.	Растворитель Р-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6.	Продукт 1 табл. 1	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	Продукт 2 табл. 1	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Продукт 3 табл. 1	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9.	Продукт 4 табл. 1	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-
10.	Продукт 5 табл. 1	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-
11.	Продукт 6 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-
12.	Продукт 7 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-
13.	Продукт 8 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-
14.	Продукт 9 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-
15.	Продукт 10 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-
16.	Продукт 11 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-
17.	Продукт 12 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4
18.	Продукт 13 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19.	Продукт 14 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.	Продукт 15 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.	Продукт 16 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.	Продукт 17 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23.	Продукт 18 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24.	Продукт 19 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25.	Продукт 20 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26.	Продукт 21 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27.	Продукт 22 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28.	Тетрабутокситан	-	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
29.	Полибутилтита- нат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30.	Титанорганическое соединение по про- тотипу	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

13

17570

14

Продолжение табл. 2

	Компоненты	Опытные составы													
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1.	ГКЖ-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	ПМС-400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.	Растворитель 646	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55	-	-
4.	Толуол	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	-	-	55
5.	Растворитель Р-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55	-
6.	Продукт 1 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	Продукт 2 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.	Продукт 3 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	44,4	44,4	44,4
9.	Продукт 4 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.	Продукт 5 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11.	Продукт 6 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.	Продукт 7 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13.	Продукт 8 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.	Продукт 9 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.	Продукт 10 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16.	Продукт 11 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17.	Продукт 12 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18.	Продукт 13 табл. 1	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19.	Продукт 14 табл. 1	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.	Продукт 15 табл. 1	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.	Продукт 16 табл. 1	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.	Продукт 17 табл. 1	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23.	Продукт 18 табл. 1	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-
24.	Продукт 19 табл. 1	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-	-
25.	Продукт 20 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-	-
26.	Продукт 21 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-	-
27.	Продукт 22 табл. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,4	-	-	-	-
28.	Тетрабутоксититан	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-	0,6	0,6	0,5
29.	Полибутилтитанат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
30.	Титанорганическое соединение по про- тотипу	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

15

17570

16

	Компоненты	Опытные составы					
		27	28	29	30	31	32
1	ГКЖ-94	-	-	-	-	-	-
2	ПМС-400	-	-	-	-	-	-
3	Растворитель 646	-	-	-	-	-	-
4	Толуол	55	55	55	55	70	40
5	Растворитель Р-4	-	-	-	-	-	-
6	Продукт 1 табл. 1	-	-	-	-	-	-
7	Продукт 2 табл. 1	-	-	-	-	-	-
8	Продукт 3 табл. 1	44,9	44,9	44,1	43,5	29,9	59,1
9	Продукт 4 табл. 1	-	-	-	-	-	-
10	Продукт 5 табл. 1	-	-	-	-	-	-
11	Продукт 6 табл. 1	-	-	-	-	-	-
12	Продукт 7 табл. 1	-	-	-	-	-	-
13	Продукт 8 табл. 1	-	-	-	-	-	-
14	Продукт 9 табл. 1	-	-	-	-	-	-
15	Продукт 10 табл. 1	-	-	-	-	-	-
16	Продукт 11 табл. 1	-	-	-	-	-	-
17	Продукт 12 табл. 1	-	-	-	-	-	-
18	Продукт 13 табл. 1	-	-	-	-	-	-
19	Продукт 14 табл. 1	-	-	-	-	-	-
20	Продукт 15 табл. 1	-	-	-	-	-	-
21	Продукт 16 табл. 1	-	-	-	-	-	-
22	Продукт 17 табл. 1	-	-	-	-	-	-
23	Продукт 18 табл. 1	-	-	-	-	-	-
24	Продукт 19 табл. 1	-	-	-	-	-	-
25	Продукт 20 табл. 1	-	-	-	-	-	-
26	Продукт 21 табл. 1	-	-	-	-	-	-
27	Продукт 22 табл. 1	-	-	-	-	-	-
28	Тетрабутокситан	0,1	0,6	0,9	1,5	0,1	0,9
29	Полибутилти- танат	-	-	-	-	-	-
30	Титанорганическое соединение по про- тотипу	-	-	-	-	-	-
	Итого	100	100	100	100	100	100

17

17570

18

Свойств пропитанных образцов кожи

	Показатели	Конт- роль	Про- тип	Опытные составы													
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Расход пропитывающего агента, г/кв.м	2.5	2.5	1.60	1.54	1.57	1.61	1.63	1.64	1.59	1.62	1.58	1.62	1.64	1.59	1.58	1.61
2	Водопоглощение за 24 часа в дистиллированной воде при 20°C, мас. %																
	- отвержденных после пропитки	65.0	40.7	26.0	26.2	28.2	28.7	26.0	26.2	26.7	28.0	27.6	26.0	28.2	26.3	27.2	26.4
	4 ч при 150°C																
	выдержанных в атмосфере, насыщенной парами воды, через сутки																
	1	70.0	45.6	24.6	24.9	25.3	25.1	22.0	24.9	26.9	22.6	22.9	23.2	23.3	20.3	21.3	21.6
	2	75.0	48.2	25.3	25.1	25.7	25.0	22.6	25.6	27.2	23.6	23.7	23.8	24.2	22.4	23.6	23.9
	5	82.0	49.4	23.2	23.7	24.1	24.2	21.2	23.8	25.9	21.6	22.3	22.6	23.6	20.1	22.0	22.7
	12	90.0	50.2	22.8	23.1	23.8	23.9	20.6	23.2	25.0	20.1	20.7	21.0	21.2	18.9	20.2	20.0

Продолжение табл. 3

	Показатели	Опытные составы															
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	Расход пропитывающего агента, г/кв.м	1.60	1.59	1.60	1.61	1.62	1.58	1.64	1.57	1.61	1.60	1.61	1.28	1.60	1.59	1.56	1.54
2	Водопоглощение за 24 часа в дистиллированной воде при 20°C, мас. %																
	- отвержденных после пропитки	26.0	27.3	28.0	29.6	29.4	28.4	27.2	26.8	29.3	29.7	29.8	34.9	29.2	28.7	27.3	27.2
	4 ч при 150°C																
	выдержанных в атмосфере, насыщенной парами воды, через сутки																
	1	20.0	22.7	24.7	25.1	25.6	23.0	23.8	20.9	25.7	25.3	25.4	*	26.7	25.3	25.1	26.7
	2	22.7	24.2	25.0	25.6	24.9	24.2	24.2	23.2	26.1	25.6	25.7	*	28.3	25.7	25.3	28.3
	5	21.0	23.0	23.8	24.0	24.1	22.1	22.6	21.6	24.0	24.2	24.1	*	27.1	24.1	23.8	27.1
	12	19.3	20.3	23.4	23.8	23.7	20.0	21.9	19.7	23.7	23.8	23.9	*	26.1	23.8	23.4	26.1



Таблица 4

Свойства образцов кож, обработанных пропиточными составами

Основ- ная со- става из табл. 1	Расход, мас. %	Химический состав в рас- чете на 0% влаги			Предел прочно- сти при растя- жении, $\times 9,8 \cdot 10^6$ МПа	Напряже- ние при трещине лицевого слоя, $\times 9,8 \cdot 10^6$ МПа	Удлинение, %		Намокаемость, мас. %		Водопроницае- мость, мин		Водо- прони- цае- мость статиче- ские ус- ловия, мл/ /см <sup>2</sup> ч	Возду- хопро- ницае- мость, см <sup>3</sup> /см <sup>4</sup>
		оксида хрома, мас. %	Общая	в том числе в сред- нем слое			при на- пряже- нии $9,8 \cdot 10^6$ МПа	общее	за 24 ч	за 24 ч	статиче- ские ус- ловия	динамиче- ские ус- ловия		
Прото- тип	1,0	0,36	32,1	29,1	2,40	2,32	26,9	53,2	26,6	41,2	220	7,2	0,42	142,0
	3,0	0,37	33,2	29,9	2,60	2,42	27,1	54,1	25,4	40,6	236	7,4	0,40	141,0
	3,5	0,35	31,9	30,1	2,67	2,51	27,0	54,2	24,9	39,8	243	8,0	0,36	143,0
№ 1	1,0	0,48	29,4	26,2	3,32	2,89	25,4	47,0	19,2	30,2	360	14,6	0,01	151,0
	3,0	0,33	31,0	26,5	3,27	3,21	25,7	48,0	11,9	28,3	360	18,3	0,05	150,4
	5,0	0,43	30,5	27,8	3,86	3,35	23,6	48,0	12,3	27,2	360	22,8	0,05	149,0
№ 2	1,0	0,44	29,3	25,9	3,30	2,85	26,0	49,6	19,0	31,4	360	14,9	0,02	150,0
	3,0	0,34	31,2	26,4	3,25	3,15	26,0	48,6	12,0	28,6	360	18,8	0,05	151,5
	5,0	0,45	30,5	27,6	3,80	3,29	24,0	48,3	11,2	27,8	360	23,2	0,04	149,8
№ 3	1,0	0,48	29,5	26,1	3,29	2,83	26,4	52,0	19,0	32,0	360	15,1	0,22	152,0
	2,0	0,39	28,0	25,5	3,46	2,93	24,5	51,3	2,8	29,7	360	15,3	0,14	151,8
	3,0	0,35	31,1	26,5	3,22	3,01	23,6	49,2	12,1	29,0	360	19,2	0,06	151,3
	4,0	0,42	28,7	26,4	3,15	2,90	23,5	49,8	13,7	34,2	360	21,2	0,04	150,3
	5,0	0,47	30,6	27,7	3,70	3,24	24,5	49,2	10,6	28,2	360	23,6	0,05	150,0
№ 4	1,0	0,47	29,4	26,2	3,31	2,82	26,4	51,8	19,2	32,1	360	15,0	0,21	151,0
	3,0	0,37	31,0	26,4	3,21	3,06	23,6	49,1	12,2	29,0	360	19,4	0,06	150,8
	5,0	0,47	30,0	27,8	3,68	3,26	24,4	49,2	10,5	28,3	360	23,8	0,05	150,2
№ 5	1,0	0,43	29,2	26,0	3,38	2,94	26,2	51,2	19,0	29,8	360	15,6	0,19	151,3
	3,0	0,32	29,8	26,2	3,32	3,15	23,2	48,3	12,1	28,7	360	19,8	0,05	150,6
	5,0	0,44	30,5	27,5	3,75	3,34	24,1	48,6	10,1	28,1	360	24,2	0,04	149,9
№ 7	1,0	0,49	29,9	26,7	3,10	2,54	26,6	56,0	19,6	33,4	360	14,6	0,24	150,0
	3,0	0,37	31,6	27,1	3,03	2,81	30,2	51,2	12,4	29,9	360	17,9	0,12	150,9
	5,0	0,52	31,0	28,1	3,40	3,03	25,1	52,1	10,9	29,4	360	21,6	0,07	151,2
№ 11	1,0	0,46	29,3	26,2	3,15	2,65	26,7	52,3	19,1	32,0	360	15,8	0,17	150,0
	3,0	0,36	29,9	26,4	3,01	2,83	24,0	50,0	12,3	29,0	360	19,5	0,05	149,6
	5,0	0,45	30,6	27,6	3,42	3,01	24,9	50,3	10,4	28,1	360	24,0	0,04	149,3
№ 14	1,0	0,49	29,8	27,1	3,17	2,83	27,2	51,0	19,2	32,3	360	15,3	0,19	151,3
	3,0	0,39	31,6	27,6	2,92	2,93	24,2	49,1	12,3	29,2	360	19,1	0,07	150,0
	5,0	0,52	31,0	28,1	3,27	3,12	24,7	49,3	10,8	28,4	360	23,9	0,06	149,8
№ 16	1,0	0,50	29,9	27,1	3,07	2,80	27,0	51,3	19,4	32,5	360	15,4	0,20	151,1
	3,0	0,41	31,8	27,8	2,94	2,89	24,3	49,4	12,5	29,4	360	19,3	0,07	150,6
	5,0	0,53	31,2	28,3	3,17	3,07	24,9	49,2	10,9	28,6	360	24,1	0,07	150,1
Конт- роль	0	0,39	27,5	18,0	2,20	2,06	27,0	58,0	33,1	53,8	38	5,7	0,92	124,0

Упорядник

Техред М.Келамеш

Коректор Л. Лукач

Замовлення 4239

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

.