



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91969

(13) C2

(51) МПК (2009)

C07F 7/28 (2006.01)

C08G 79/00

C08L 85/00

B27K 3/34

D06M 15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) АЛКОКСИПОХІДНІ ТИТАНУ ЯК ГІДРОФОБІЗАТОРИ ЦЕЛЮЛОЗОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ І ВИРОБІВ
З НИХ ТА СКЛАД КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ПРОСОЧЕННЯ

1

2

(21) а200607363

(22) 03.07.2006

(24) 27.09.2010

(46) 27.09.2010, Бюл. № 18, 2010 р.

(72) КУЗЬМЕНКО МИКОЛА ЯКОВИЧ, БУРМІСТР
МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ, КУЗЬМЕНКО СВІТЛА-
НА МИКОЛАЇВНА, КУЗЬМЕНКО ОЛЕКСІЙ МИКО-
ЛАЙОВИЧ

(73) КУЗЬМЕНКО МИКОЛА ЯКОВИЧ

(56) GB 869952 A, 07.06.1957

GB 835797 A, 25.05.1960

GB 708821 A, 12.05.1954

(57) 1. Алкоксипохідні титану, які є частково гідро-
літично конденсованими, загальної формули: $[(R'O)TiO_{3-x/2}(OR)_x]_n$,де: R - аліфатичний, насичений, нормальної чи
ізобудови алкільний радикал ряду C₁-C₄ або част-
ково -R';R' - аліфатичний, насичений, нормальної чи ізобу-
дови алкільний радикал ряду C₆-C₂₃;

x=0,1-3;

n є до 30,

з вмістом алкоксигруп OR ряду C₁-C₄ від 60 до
1,5%мас. як гідрофобізатори целюлозовмісних
матеріалів та виробів з них.2. Склад композиції для просочення целюлозовмі-
сних матеріалів та виробів з них, який містить про-
сочувальний агент та розчинник, який **відрізня-**
ється тим, що просочувальним агентом є
алкоксипохідні титану за п.1, розчинником - будь-
який органічний розчинник, індивідуальний чи
складовий, який розчиняє заявлений ряд сполук,
при наступному співвідношенні компонентів,
%мас.:алкоксипохідні титану
розчинник70,0-5,0
30,0-95,0.Винахід відноситься до
деревооброблювальної та будівельної галузям
промисловості, а саме - до сполук, індивідуально
або в суміші, загальної формули: $[(R'O)TiO_{3-x/2}(OR)_x]_n$

де:

R - аліфатичний, насичений, нормальної чи
ізобудови алкільний радикал ряду C₁ ÷ C₄, або
частково -R';R' - аліфатичний, насичений, нормальної чи
ізобудови алкільний радикал ряду C₆ ÷ C₂₃,
x=3÷0,1; n=до 30 з вмістом алкоксигруп (-OR) ряду
C₁ ÷ C₄ від 60 до 1,5%мас., в якостігідрофобізаторів целюлозувміщуючих матеріалів і
виробів з них.Задача винаходу - розробка складу композиції
для просочення і гідрофобізації
целюлозувміщуючих матеріалів і виробів з них,
більш ефективного, ніж відомий.Відомий склад для просочення деревини з ме-
тою підвищення її вологостійкості, який вміщає
модифіковану фурановими сполуками
сечовиноформальдегідну смолу, стирол,
малеїновий ангідрид, гіперіз, солянокислий анілін
[А.с. 733979 СССР МКИ В27К3/34. Состав для про-
питки древесины /В.И.Купчинов, Ю.Д.Баранов,
В.И.Инютин (СССР). - №2699444/29-15; Заявлено
21.12.78; Опубл. 1980, Бюл. №18].

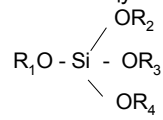
(13) C2

(11) 91969

(19) UA

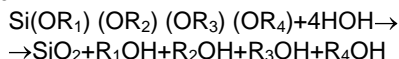
Недоліком такого складу є те, що він вміщує в собі воду, і при просочуванні таким складом деревностружкових, деревноволокнистих плит, фанери, картону, паперу та виробів на їх основі спостерігається набрякання та різке зменшення міцності.

Відомий також склад для підвищення вологостійкості целюлозувміщуючих матеріалів, який вміщує індивідуальні сполуки формули:



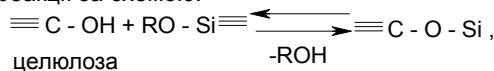
де: $-\text{OR}_1$; $-\text{OR}_2$; $-\text{OR}_3$; $-\text{OR}_4$ - однакові або різні алкоксирадикали нижчих аліфатичних, ароматичних або циклоаліфатичних спиртів; або низькомолекулярні продукти їх конденсації [Международная заявка 8002249. Изобретения за рубежом, МКИ А01К67/04. Состав для повышения влагостойкости целлюлозосодержащих материалов. -1981, - №9, с.20].

Недоліком такого складу є низька ефективність, яка обумовлена рядом факторів. Вищевказані алкоксиз'єднання кремнію в умовах вологи повітря поступово гідролізуються за схемою:



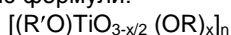
І таке явище саме по собі позитивне. Однак, коли R_1 ; R_2 ; R_3 ; R_4 - є залишками нижчих спиртів $\text{C}_1 \div \text{C}_4$, то при гідролізі спирти, що утворюються, легко звільнюються з матеріалу; двоокис кремнезьому, що утворюється, скоріше вплине на вогнестійкість целюлозувміщуючих матеріалів, чим на їх водовідштовхуючі властивості (гідрофобність), в наслідок відсутності у атома кремнію органічних радикалів.

Однак, коли R_1 ; R_2 ; R_3 ; R_4 - є залишками ароматичних або циклоаліфатичних спиртів, то спирти, які відокремлюються при гідролізі, мало леткі. Вони адсорбуються у порах і капілярах целюлозувміщуючих матеріалів і можуть додавати деякий водовідштовхуючий (гідрофобний) ефект, однак, не стільки суттєвий. З часом такі спирти, за рахунок дифузії, будуть звільнюватись і водовідштовхуючий (гідрофобний) ефект - зменшуватись. При відсутності сильних каталізаторів реакції за схемою:



які б інактували гідрофільні гідроксильні групи ланки целюлози і, таким чином, сприяли би підвищенню водовідштовхуючих властивостей, мало ймовірно з-за низької реакційної здатності алкоксигруп у кремнію.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягаемому ефекту до пропонуємого винаходу є склад композиції, яка включає алкоксипохідні кремнію формули:



де:

$\text{R} = -\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$; $-\text{C}_4\text{H}_9$;

$\text{R}' = -\text{CH}_3$; $-\text{C}_6\text{H}_5$;

$$x=0,2 \div 2,92; n=1,12 \div 9,3;$$

або суміш сполук приведеної формули, тетрабутокситан як каталізатор та розчинник при наступному співвідношенні, мас. %:

алкоксипохідні кремнію 69,1÷39,9

алкоксильні похідні титану 0,1÷0,9

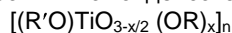
розчинник 30,0÷60,0.

[А.с. 1636431 СССР, МКИ С08L83/06; С08K5/56; В27K3/34. Состав для пропитки целлюлозосодержащих материалов / Н.Я.Кузьменко, Ю.Г.Смолянинов, В.В.Бугрым, Б.Я.Захой, Н.С.Маловичко, Н.Ю.Мельник (СССР). - №4480880/05; Заявлено 12.09.88; Опубл. 22.11.90, Бюл. №11], (Прототип).

І хоча в даному випадку досягаємо водовідштовхуючі властивості просочених таким складом матеріалів більш вищі, ніж у попередньому, однак, багатокомпонентність, велика вартість одиниці складу, яка обумовлена багатостадійністю технології одержання, дефіцитність сировини, а саме головне - навіть при наявності у складі композиції каталізатору - значно повільніше протікання хімічних реакцій в целюлозувміщуючих матеріалах після просочення і необхідність для їх завершення більш високих температурних умов або довгострокової витримки, обмежують об'єм використання такого складу.

Метою винаходу є розробка складу просочувальної композиції для покращення водовідштовхуючих властивостей (гідрофобізації) целюлозувміщуючих матеріалів та виробів з них, більш високих, чим за допомогою відомої.

Поставлена мета досягається тим, що у відомому складі, який вміщує просочувальний агент та розчинник, в якості просочувального агента використовують алкоксипохідні титану (частково гідролітично конденсовані) загальної формули:



де:

R - аліфатичний, насичений, нормальної чи ізобудови алкільний радикал ряду $\text{C}_1 \div \text{C}_4$; або частково $-\text{R}'$;

R' - аліфатичний, насичений, нормальної чи ізобудови алкільний радикал ряду $\text{C}_6 \div \text{C}_{23}$, $x = 1 \div 3$, $n = \text{до } 30$

з вмістом алкоксигруп $(-\text{OR})$ ряду $\text{C}_1 \div \text{C}_4$ від 60 до 1,5% мас., в якості розчинника - будь-який органічний розчинник (індивідуальний чи складовий), який розчиняє заявлений ряд сполук при наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

алкоксипохідні титану 70,0÷5,0

розчинник 30,0÷95,0.

Відмінною ознакою заявленого винаходу, в порівнянні з прототипом, є використання алкоксипохідних титану заявленої формули, що не відомо з літератури, а також менша кількість компонентів просочувального складу.

Використання в якості основи просочувального складу, алкоксипохідних титану заявленої формули забезпечує придання целюлозувміщуючим матеріалам або виробам на їх основі (деревина, деревностружкові, деревноволокнисті плити, фанера і фанерні плити, картон, папір та ін.)

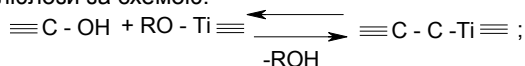
підвищених водовідштовхуючих здібностей і довговічності при використанні, особливо в умовах підвищеної вологості.

Такі підвищені водовідштовхуючі властивості (гідрофобність) забезпечуються за рахунок проходження (при послідовій за просоченням сушці, як при підвищених температурах, так і при нормальних умовах) ряду хімічних реакцій за рахунок високореакційноздатних нижчих алкоксигруп ряду $C_1 \div C_4$, в той час, як малореакційноздатні вищі $\text{OC}_6\text{H}_{13} \div \text{OC}_{23}\text{H}_{47}$ алкоксигрупи при атомі титану будуть обумовлювати водовідштовхуючий (гідрофобний) ефект.

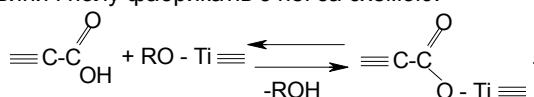
Як відомо [Енциклопедія полимеров. - М.: «Советская энциклопедия». - 1977, - т.3, - с.853] основною складовою частиною клітинних стінок вищих рослин є целюлоза, в структурі ланки якої є три вільних гідроксильних групи (одна первинна та дві вторинні), які і обумовлюють гідрофільні (водопоглинаючі) властивості матеріалів. Вміст целюлози у волокнах хлопку- 95÷98%мас.; в луб'яних волокнах (льон, джут, рамі)- 40÷45%мас.; в нижчих рослинах-10÷25%мас.

При обробці целюлозувміщуючих матеріалів або виробів на їх основі заявленим просочувальним складом за рахунок ряду хімічних реакцій, які протікають в матеріалі, інактивуються гідрофільні гідроксильні групи і підвищується водовідштовхуючий (гідрофобний) ефект, а саме:

а) переетерифікація нижчих ($C_1 \div C_4$) алкоксигруп у атома титану гідроксилами в складі целюлози за схемою:



б) переетерифікація нижчих ($C_1 \div C_4$) алкоксигруп у атома титану кислотними у складі деревини і полу фабрикатів з неї за схемою:



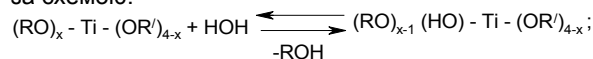
Вступання у вищеперелічені реакції вищих $\text{OC}_6\text{H}_{13} \div \text{OC}_{23}\text{H}_{47}$ алкоксирадикалів у атома титану є малоімовірним за рахунок їх набагато меншої реакційної здатності, хоча може мати місце в більш жорстких температурних умовах.

До того ж, якщо аналогічні реакції з алкоксипохідними кремнію у прототипі мають місце тільки (при підвищених температурах або у нормальних умовах протікають довгостроково) в присутності каталізатору (алкоксисполук титану), то в нашому випадку цього не потребується.

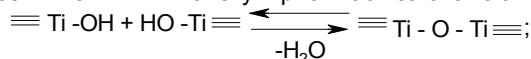
Заявлений ряд алкоксипохідних титану одночасно виконує функції і учасника реакції, і каталізатору. Це дає можливість проходження вищерозглянутих реакцій швидше і при більш низьких (кімнатних) температурах, що додатково забезпечує економію енергоресурсів.

Крім вищерозглянутих реакцій можуть мати місце і ряд інших, які теж будуть сприяти підвищенню водовідштовхуючих властивостей, а саме:

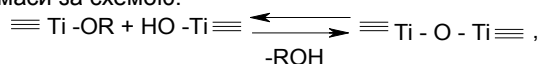
в) гідроліз заявленого ряду алкоксипохідних титану по нижчим алкоксигрупам $\text{OC}_6\text{H}_{13} \div \text{OC}_{23}\text{H}_{47}$ вологою повітря або вологою, адсорбованою целюлозувміщуючим матеріалом, за схемою:



г) конденсація одержаних при гідролізі гідроксивміщуючих алкоксипохідних титану зі збільшенням їх молекулярної маси за схемою:



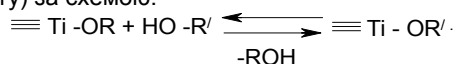
д) переетерифікація нижчих алкоксигруп титанвміщуючих алкоксипохідних гідроксильними при атомі титану зі збільшенням молекулярної маси за схемою:



з одночасним протіканням реакцій за схемами «а»÷«б» і формуванням в капілярах і між молекулами целюлозувміщуючих матеріалів просороженого зшитого полімеру, що ускладнює проникнення вологи до гідрофільних груп, зменшує набрякання целюлозувміщуючих матеріалів у вологих умовах, більш довгостроково зберігає їх первинні властивості.

В будь-якому випадку, кожна з перелічених хімічних реакцій, в кінці кінців, за рахунок наявності в структурі просочувального агента вищих алкоксирадикалів і одночасного інактування вільних гідроксильних груп, буде сприяти підвищенню водовідштовхуючих властивостей целюлозувміщуючих матеріалів або виробів з них.

Синтез алкоксипохідних титану індивідуальних або частково конденсованих, з вищими алкоксирадикалами в структурі в літературі не описаний. Їх одержують реакцією переетерифікації індивідуальних алкоксипохідних титану з нижчими алкоксирадикалами ($\text{OC}_6\text{H}_{13} \div \text{OC}_{23}\text{H}_{47}$) в структурі або олігомерних продуктів їх часткової гідролітичної конденсації з вмістом нижчих алкоксигруп від 60 до 1,5% масових вищими аліфатичними спиртами нормальної або ізобудови ряду $C_6 \div C_{23}$ при співвідношенні на чотири нижчі алкоксигрупи вихідного алкоксипохідного титану 1÷3 моля вищого спирту (або на 4г-екв. алкоксипохідного титану 1÷3 моля вищого спирту) за схемою:



Технічне рішення, що заявляється, ілюструється прикладами: в якості вихідних сполук при синтезі заявленого ряду алкоксипохідних титану використовували:

а) алкоксипохідні титану:

тетраметоксититан, формули $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, ТУ 6-09-2739-89;

% - OCH_3 : обчисл.=72,14;

знайд.=72,0.

Молек. маса, обчислено: 171,94; $T_{\text{пл.}}=209^\circ\text{C}$.

тетрабутоксититан, формули $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ТУ 6-09-2738-89;

$n_D^{35}=1,4863$, $d_4^{25}=993,2\text{кг/м}^3$,

% - OC_4H_9 : обчисл.=85,95;

знайд.=84,98;

Молек. маса, обчислено:340.

При одержанні індивідуальних алкоксипохідних титану на основі нижчих спиртів за рахунок реакцій гідролізу та конденсації тетрахлортитану, тетраалкоксититану, які мають місце на різних стадіях технологічного процесу при контакті з вологою повітря (синтез, фільтрування від солянокислої солі, вакуумдистиляція), утворюються більш високомолекулярні олігомерні алкоксипохідні титаноксанів. Вони також можуть бути використані в якості основи для просочки целюлозовміщуючих матеріалів та виробів з них, але з попереднім одержанням продуктів з частковою заміною нижчих алкоксигруп на вищі.

Як приклад наводимо полібутилтитанат (кубовий залишок при вакуумдистиляції тетрабутоксититану) і полі(бутокс)титаноксан, який одержують при гідролітичній конденсації 1 молю тетрабутоксититану з 0,5 молями води;

- полі(бутокс)титаноксан - продукт гідролітичної конденсації тетрабутоксититану (1 моль) в присутності 0,5 моля води з характеристиками:

$n_D^{35}=1,5440$, $d_4^{20}=1176,9\text{кг/м}^3$, %мас. бутокси ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) груп: знайд.=65,1;

г-екв.=112,20;

- полібутилтитанат (кубовий залишок при вакуумдистиляції тетрабутоксититану), ТУ 6-09-2780-90, $n_D^{20}=1,5160$, $d_4^{20}=1048\text{кг/м}^3$,

%мас. бутокси ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) груп:73,4; г-екв.=99,51;

б) вищі насичені нормальної будови спирти

ряду $\text{C}_6 \div \text{C}_{23}$:

- н. гексильовий ($\text{HOC}_6\text{H}_{13}$): ТУ 6-09-3499-79;

$T_{\text{кип}}=157,47^\circ\text{C}$; $n_D^{25}=1,4158$, $d_4^{25}=822,4\text{кг/м}^3$;

- н. нонильовий ($\text{HOC}_9\text{H}_{19}$): ТУ 6-09-3331-78;

$T_{\text{кип}}=212^\circ\text{C}$; $n_D^{20}=1,4310$, $d_4^{20}=830,5\text{кг/м}^3$;

- н. тридекановий ($\text{HOC}_{13}\text{H}_{27}$): ТУ 6-09-1840-78;

$T_{\text{пл}}=30,63^\circ\text{C}$; $d_4^{40}=817,4\text{кг/м}^3$;

- н. октадекановий (стеарильовий спирт ($\text{HOC}_{18}\text{H}_{37}$): ТУ Р-17-69;

$T_{\text{пл}}=59^\circ\text{C}$; $d_4^{70}=804,8\text{кг/м}^3$;

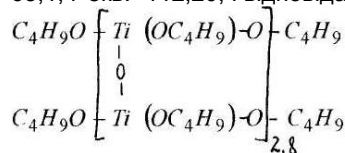
$T_{\text{кип}}=210,5^\circ\text{C}/15\text{мм.рт.ст.}$; $d_4^{20}=812\text{кг/м}^3$;

- н. трикозановий ($\text{HOC}_{23}\text{H}_{47}$: $T_{\text{пл}}=98^\circ\text{C}$; $d_4^{20}=796,4\text{кг/м}^3$.

Приклад № 1. Синтез конденсованого полібутоксититаноксану.

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром і зворотним охолоджувачем, завантажують 340г. (1 моль) тетрабутоксититану, 74,04г. (1 моль) бутилового спирту та 9,0г. (0,5 моля) води. Реакційну суміш нагрівають до 114°C і при постійному перемішуванні витримують при цій температурі на протязі 4 годин. Потім суміш охолоджують до 60°C , додають чверть від завантажки (~104г.) бензолу, гомогенізують, охолоджувач перемикають на прямий і відганяють з реакційної маси залишки летких (бутанол, бензол і воду) спочатку при нормальному тиску, а на кінцевій стадії при температурі $120\div 130^\circ\text{C}$ і тиску 20-30мм.рт.ст. вакуумують залишок в реакторі до постійної маси. В реакторі одержують 232г. (68,3% масових від

кількості завантаженого тетрабутоксититану) прозорого, тем-новишневого кольору, однорідного рідкого продукту, який за аналізом відповідає таким характеристикам: $n_D^{20}=1,5440$, $d_4^{20}=1176,9\text{кг/м}^3$, % мас. бутокси ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) груп: 65,1; г-екв.=112,20; і відповідає сумарній формулі:



За аналогічною методикою синтезують полібутоксититаноксани (або поліалкоксититаноксани) з різним ступенем гідролітичної конденсації, змінюючи в методиці тільки кількість завантажувомої води.

Приклад № 2. Синтез трис(бутокси)нонілоксититану (з'єднання №2, табл.1)

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, прямим охолоджувачем, термометром та трубкою для підводу інертного газу (азоту), завантажують 340г. (1 моль) тетрабутоксититану і 432г. (3 моля) попередньо висушеного від води (шляхом азеотропної відгонки з бензолом) нонілового спирту. Реактор продувають інертним газом і при перемішуванні нагрівають. Відгін бутилового спирту починався зі 130°C і закінчувався при 180°C . Його кількість складала 68г. (91,8% масових від теоретичного). Після припинення відгону бутилового спирту реакційну суміш витримують при цій температурі ще 30÷60 хвилин, охолоджують до $50\div 60^\circ\text{C}$, додають 134г. (~25%мас. від реакційної суміші) абсолютного бензолу, перемішують і відганяють при нормальних умовах азеотроп бензолу з залишками бутанолу, а на заключній стадії - під тиском 20мм.рт.ст. до постійної маси.

В реакторі одержують 536,8г. (97,6% масових від теоретичного) рухомої, прозорої, забарвленої в світлокоричневий колір рідини, яка за показниками відповідає сполуці №2, табл.1 і яка містить в своїй структурі одночасно вищі ($-\text{OC}_9\text{H}_{19}$) і нижчі ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) алкоксирадикали при атомі титану.

Решту з'єднань, які наведені в таблиці 1, одержують за аналогічною методикою у відповідності зі співвідношенням тетраалкоксититан : вищий спирт (в г-екв. на моль), взятих в реакцію.

При одержанні більш високомолекулярних (олігомерних) алкоксипохідних титану з одночасною наявністю в їх структурі вищих і нижчих алкоксирадикалів вихідні олігомерні поліалкоксипохідні титану переетерифікують вищими спиртами при співвідношенні на 4 г-еквівалента відповідного алкоксипохідного титану з нижчими алкоксирадикалами - 3÷1 моль вищого спирту, з тим, щоб не менш, як кожна четверта нижча алкоксигрупа залишалася недоторканою і могла би брати участь в раніше розглянутих реакціях.

При цьому, для обчислення грам-еквівалента олігомерного алкоксипохідного титану використовують формулу:

$$Г - \text{евк.} = \frac{MM'}{x} * 100\%,$$

де: MM' - молекулярна маса відповідної алкоксигрупи в олігомерному алкоксипохідному титану, що використовується в реакції (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);

x - відсоток масовий відповідних алкоксигруп в використаному алкоксипохідному титану, що вимірюють титрометрично.

Використання величини «г-евк.» не потребує знання молекулярної маси вихідного олігомерного алкоксипохідного титану (для визначення якої необхідне спеціальне дорогокоштуюче обладнання) і дає можливість легко проводити розрахунки співвідношення компонентів у цехових умовах підприємств.

Приклад № 3. Синтез конденсованого полі(бутилокси)(нонілокси)-титаноксану (з'єднання №11, табл. 1).

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, прямим холодильником, термометром, трубою для подачі інертного газу (азоту), завантажують 448,8г. (4г-евк.) олігомерного полібутоксититаноксану, який одержали раніше (дивись приклад 1), та 432г. (3г-евк. або 3 моль) нонілового спирту, який попередньо був висушений від залишків вологи азеотропною відгонкою з бензолом з послідовним вакуумуванням. Реактор продувають інертним газом і при перемішуванні нагрівають. Відгін бутилового спирту починався зі 140°C і закінчувався при 200°C . Суміш витримують при цій температурі ще 30÷60 хвилин, охолоджують до $50\div 60^\circ\text{C}$, додають 165г. (~ чверть від реакційної маси) абсолютного бензолу, перемішують і відганяють азеотроп бензолу з залишками бутилового спирту, спочатку при нормальних умовах, а на заключній стадії - під тиском 20мм.рт.ст. до постійної маси.

В реакторі одержують 645,6г. (98,8% масових від теоретичного) прозорої, забарвленої у коричневий колір, в'язкої рідини (при стоянні поступово кристалізується). Її характеристики наведені в таблиці 1, вони з достатньою точністю відповідають сумарній формулі для з'єднання 11, табл.1.

В таблиці 1 наведені приклади алкоксипохідних титану і їх характеристики, які підтверджують об'єм заявленого технічного рішення, а саме:

- з'єднання 2; 6 характеризують собою приклади, коли при атомі титану знаходяться реакційноздатні нижчі алкоксигрупи різної природи у крайніх межах заявляемого рішення ($-OC_4H_9$ і $-OCH_3$ відповідно);

- з'єднання 1÷5 характеризують собою приклади з різною довжиною вищого алкоксирадикала в структурі (від $-OC_6H_{13}$ до $-OC_{23}H_{47}$ відповідно);

- з'єднання 2; 7; 9 і 3; 8; 10 характеризують собою приклади, коли в структурі алкоксипохідних титану змінюється кількість вищих алкоксирадикалів від 1 до 3 відповідно для кожного ряду;

- з'єднання 2; 11 характеризують собою приклади алкоксипохідних титану заявленої формули,

в яких змінюється величина титаноксанового блоку в структурі.

Рецептури просочувальних складів (контрольного - без просочувальної речовини, по прототипу і дослідних) наведені в таблиці 2. Властивості просочених зразків целюлозувміщуючих матеріалів - в таблицях 3. Для зручності аналізу одержаних результатів номера дослідів в таблицях 2, 3 однакові.

В якості водовідштовхуючого агенту (гідрофобізуючої добавки) по прототипу використовували поліфенілетоксисилоксан формули:

$[C_6H_5SiO_{0,545}(OC_2H_5)_{1,91}]_{2,32}$, (з'єднання 12, табл.1), який одержують етерифікацією фенілтрихлорсилану 96% по об'єму етиловим спиртом з віддувкою хлороводню, який виділяється, [згідно способу, оприлюдненому в А.с. 540883 СССР, МКИ C08G77/18. Способ получения полифенилэ-токсисилоксанов / С.А.Деглина, О.А.Музовская, Л.А.Промыслова, С.Ю.Злотник, Б.А.Головня (СССР). - №2164253/23-05; Заявлено 24.07.75; Опубл. 1976, Бюл.: №48] і за участю якого досягнутий добрий водовідштовхуючий ефект за прототипом.

В якості зразків целюлозувміщуючих матеріалів беруть зразки деревностружкової плити на сечовиноформальдегідній смолі, деревноволокнистих плит, одержаних мокрим способом, фанери трьохшарової на сечовиноформальдегідній смолі, дерев'яний брусок з деревини породи - береза, папір для писання.

Пропонуємий склад по прототипу одержують розчиненням алкоксикрем-нійорганічної сполуки (з'єднання 12, табл.1) в розчиннику з добавкою тетрабутоксититану.

Дослідні склади одержують розчиненням алкоксипохідних титану заявленої формули в розчиннику.

Просочення зразків целюлозувміщуючих матеріалів проводять за наступною технологією: у ванну з підігрітим до 60°C розчином просочувального агенту (нагрів розчину проводять для зниження його густини і збільшення просочувальної здібності) поміщають попередньо нагріті до $60\div 65^\circ\text{C}$ зразки целюлозувміщуючих матеріалів, таким чином, щоб просочувальний розчин покривав їх повністю, і витримують у такому стані на протязі 120с. Потім зразки виймають, дають стекти залишкам розчину (до припинення каплепадіня). Для швидкого отримання порівнювальних результатів зразки термообробляють у термошафі при 150°C протягом 4 годин. Потім, виймають, охолоджують до кімнатної температури, витримують при ній на протязі 24 годин та випробовують за показниками, що наведені в таблиці 3.

Для оцінки якості вологостійкості беруть зразки промислової деревностружкової плити, трьохшарової, щільністю 726кг/м^3 , товщиною 16мм, яка виготовлена на сечовиноформальдегідній смолі марки КФ-МТ:

- для іспиту на міцність при статичному згині - розміром $250\times 50\times 16\text{мм}$;

- для іспиту на міцність при стиску - розміром $50\times 50\times 16\text{мм}$;

- для іспиту на водопоглинання, водонабрякання по товщині і витрати просочувального агента - $100 \times 100 \times 16$ мм.

Деревноволокнисті промислові плити мокрого способу виготовлення марки «Т-400», щільністю 1000 кг/м^3 використовують для оцінки якості придання вологостійкості деревноволокнистим плитам. Для іспиту на водопоглинання, водонабрякання по товщині і витрати просочувального агента - $100 \times 100 \times 3,2$ мм.

Для оцінки якості придання вологостійкості деревині беруть зразки берези розміром $30 \times 30 \times 60$ мм.

Для оцінки якості придання вологостійкості фанері використовують промислову трьохшарову фанеру на сечовиноформальдегідній смолі КФ-МТ і шпон березовий. Для аналізу на водопоглинання, водонабрякання по товщині і витрати просочувального агента - зразки розміром $145 \times 60 \times 3$ мм.

Для оцінки якості придання вологостійкості папіру беруть папір листовий для офісної техніки ТУ 5438-016-002534-97-200/Л, щільністю 80 г/м^2 , ОАО «Светогірськ», м. Светогірськ Санкт-Петербурзької області, Росія. На водопоглинання і витрати просочувального агента - зразки стежків папіру розміром 200×30 мм.

В усіх випадках, ефективність підвищення водовідштовхуючих властивостей, водостійкості целюлозувміщуючих матеріалів оцінюють за міцністю зразків на статичний згин і стиск (для деревностружкових плит), по водопоглинанню, водонабряканню по товщині і витратам просочувального агента (для решти матеріалів).

Водопоглинання оцінюють за різницею в масі зразка, просоченого, термообробленого і витриманого у дистильованій воді при 20°C , 24 год., і вихідного зразка до набрякання, вираженою у відсотках.

Витрати просочувального (водовідштовхуючого або гідрофобізуючого) агента вимірюють за різницею у масі зразка після просочення і термообробки, та вихідного зразка, вираженою у відсотках.

Як видно з даних, що наведені в таблицях 2 і 3, дослідні зразки целюлозувміщуючих матеріалів, які просочені складами на основі заявленого ряду алкоксипохідних титану, в усіх випадках показують більшу водовідштовхуючу здібність (гідрофобність), мають більш низькі показники водопоглинання та водонабрякання, а саме:

- для зразків деревностружкових плит на вологонестійкій сечовиноформальдегідній смолі показники досягнуті:

а) більш високі:

$\sigma_{\text{згину сух.}}$ - до $20,8 \div 24,1 \text{ МПа}$ проти $19,6 \text{ МПа}$ за прототипом (на $6,1 \div 23,0\%$);

$\sigma_{\text{згину після замочування у воді}}$ - до $13,4 \div 15,0 \text{ МПа}$ проти $13,0 \text{ МПа}$ за прототипом (на $3,1 \div 15,4\%$);

$\sigma_{\text{стиску сух.}}$ - до $15,1 \div 16,4 \text{ МПа}$ проти $14,9 \text{ МПа}$ за прототипом (на $1,3 \div 10,1\%$);

$\sigma_{\text{стиску після замочування у воді}}$ - до $11,3 \div 2,6 \text{ МПа}$ проти $10,0 \text{ МПа}$ за прототипом (на $13 \div 26\%$);

б) менші за абсолютною величиною:

водопоглинання за 7 діб - до $41,2 \div 36,7\%$ мас. проти $42,6\%$ мас. за прототипом (на $1,4 \div 13,85\%$);

водонабрякання за 7 діб - до $6,4 \div 5,3\%$ мас. проти $6,6\%$ мас. за прототипом (на $3,03 \div 19,7\%$);

- для зразків фанери на вологонестійкій сечовиноформальдегідній смолі показники досягнуті менші за абсолютною величиною:

водопоглинання за 7 діб - до $3,6 \div 3,2\%$ мас. проти $3,8\%$ мас. за прототипом (на $7,6 \div 22,8\%$);

водонабрякання за 7 діб - до $3,9 \div 3,0\%$ мас. проти $4,1\%$ мас. за прототипом (на $4,88 \div 26,85\%$);

- для зразків деревинноволокнистої плити знизити за абсолютною величиною:

водопоглинання за 7 діб - до $36,0 \div 30,4\%$ мас. проти $38,4\%$ мас. за прототипом (на $6,25 \div 20,85\%$);

водонабрякання за 7 діб - до $10,2 \div 8,4\%$ мас. проти $12,4\%$ мас. за прототипом (на $17,74 \div 32,26\%$).

Аналогічно для деревини берези та папіру.

Таким чином, використання заявленого ряду алкоксипохідних титану в якості основи просочувального складу для целюлозувміщуючих матеріалів і виробів з них дає можливість додати їм підвищені водовідштовхуючі властивості (гідрофобність), що забезпечує таким матеріалам більш довгий час служіння в екстремальних вологих умовах, оскільки матеріали, які набрякли у воді, втрачають як свою форму, так і міцність, та дуже часто і бистріше руйнуються.

Досягнутий підвищений технічний ефект у сукупності з меншою дефіцитністю вихідної сировини та коштуванням заявленого ряду алкоксипохідних титану, технологія одержання яких простіше, ніж за прототипом, забезпечує їм перевагу над раніше використовуваними для цієї мети складами.

Наступне технічне рішення легко промислово реалізуємо.

Таблиця 1

Фізико-хімічні константи використаних алкоксипохідних титану з вищими алкоксирадикалами в структурі

№ п/п	Структурна формула	n_D^{20}	d_4^{20} , г/см ³	Вміст Ті, % мас.		Вміст (-OR), % мас., обчисл.	М.М., обчисл.
				знайд.	обчисл.		
1.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O-Ti-(OC}_4\text{H}_9)_3$	1,4989	1015,0	12,80	13,00	59,40	368,4
2.	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{O-Ti-(OC}_4\text{H}_9)_3$	1,4929	1002,5	11,60	11,70	53,38	410,5
3.	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O-Ti-(OC}_4\text{H}_9)_3$	1,4905	977,0	10,20	10,30	46,96	466,6
4.	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O-Ti-(OC}_4\text{H}_9)_3$	1,4897	972,0	8,81	8,93	40,86	536,2
5.	$\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{O-Ti-(OC}_4\text{H}_9)_3$	закристалізов.		7,80	7,90	36,14	606,2
6.	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O-Ti-(OCH}_3)_3$	1,5070	1083,4	16,42	16,86	32,75	284,0

Продовження таблиці 1

7.	$(C_9H_{19}O)_2-Ti-(OC_4H_9)_2$	1,4925	990,5	9,86	9,90	30,39	480,6
8.	$(C_{13}H_{27}O)_2-Ti-(OC_4H_9)_2$	1,4870	950,3	8,03	8,10	24,64	592,8
9.	$(C_9H_{19}O)_3-Ti-OC_4H_9$	1,4920	976,5	8,64	8,70	13,26	550,8
10.	$(C_{13}H_{27}O)_3-Ti-OC_4H_9$	закристалізов.		6,62	6,70	10,16	719,1
11.	$\begin{array}{c} H_{19}C_9O - Ti - (OC_9H_{19}) - O - C_4H_9 \\ \\ O \\ \\ H_{19}C_9O - Ti - (OC_9H_{19}) - O - C_4H_9 \\ \\ 2,8 \end{array}$	1,5415	1108,2	16,32	16,72	9,10	1604,3
12.	$[C_6H_5SiO_{0,545}(OC_2H_5)_{1,91}]_{2,32}$	1,4890	1063,8	14,15*	14,06*	43,27	463,0

Примітка: * вказані обчислені і знайдені значення % масових кремнію

Таблиця 2

Рецептури просочувальних складів, % мас.

Компоненти	Конт-рольн.	Прото-тип	Дослідні склади														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Продукт 12, табл. 1.	-	44,4															
Тетрабутоксититан	-	0,6															
Толуол	100,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	-	30,0	95,0	55,0
Бутанол														55,0			
Продукт 1, табл. 1			45,0											-			
Продукт 2, табл. 1				45,0										45,0	70,0	5,0	22,5
Продукт 3, табл. 1					45,0												
Продукт 4, табл. 1						45,0											
Продукт 5, табл. 1							45,0										
Продукт 6, табл. 1								45,0									
Продукт 7, табл. 1									45,0								
Продукт 8, табл. 1										45,0							
Продукт 9, табл. 1											45,0						
Продукт 10, табл. 1												45,0					
Продукт 11, табл. 1													45,0				22,5

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості зразків
Целюлозувміщуючих матеріалів, просочених алкоксипоксидними титану заявленого ряду

№ п/п	Показники	Конт-рольн.	Прото-тип	Дослідні склади														
				1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
1.	Межа міцності при статичному згині, МПа: - після просочки та затвердження; - після просочки, затвердження та витримки у воді при 20°C, 24год.;	Деревностружкові плити на сечовиноформальдегідному зв'язуючому																
		16,8	19,6	20,8	21,3	21,5	22,0	22,4	21,7	22,1	22,4	23,0	23,6	24,1	21,2	21,0	21,2	22,7
		6,0	13,0	13,8	13,8	14,2	14,6	15,0	14,1	14,1	14,6	14,6	14,9	15,0	13,8	13,4	13,6	14,4
2.	Межа міцності при стиску, МПа: - після просочки та затвердження; - після просочки, затвердження та витримки у воді при 20°C, 24год.;	13,1	14,9	15,1	15,3	15,4	15,7	15,9	15,4	15,6	15,7	15,9	16,1	16,4	15,3	15,2	15,2	15,8
		4,6	10,0	11,3	11,5	11,6	11,9	12,3	11,6	11,9	12,0	12,5	12,6	13,0	11,5	11,2	11,3	12,2
		720	722	728	728	125	726	723	728	724	726	723	725	730	725	727	726	722
3.	Щільність, кг/м³	720	722	728	728	125	726	723	728	724	726	723	725	730	725	727	726	722
4.	Водопоглинання у воді при 20°C, % : за 24год. за 7 діб.	69,1	25,3	24,8	24,6	24,0	23,0	22,1	24,2	24,0	23,4	23,2	22,8	21,1	24,7	24,6	24,5	22,8
		73,0	42,6	41,2	41,0	40,3	39,6	39,0	39,9	40,0	39,7	38,9	38,2	36,7	41,4	39,6	39,9	39,0

Продовження таблиці 3

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
5.	Водонабрякання по товщині у воді при 20°C, %: за 24год. за 7 діб.	12,65 16,1	4,1 6,6	4,0 6,4	3,9 6,2	3,8 6,1	3,8 5,8	3,5 5,4	3,9 6,5	3,8 6,1	3,6 5,9	3,7 5,9	3,4 5,7	3,2 5,3	3,8 6,2	3,9 6,1	3,9 6,2	3,55 5,8
6	Витрати просочувального агенту, %мас.	-	2,60	2,50	2,50	2,48	2,45	2,40	2,40	2,30	2,39	2,47	2,50	2,30	2,50	2,50	2,39	2,42
Фанера трьохшарова на сечовиноформальдегідному зв'язуючому																		
1	Водопоглинання у воді при 20°C, %: за 24год.; за 7 діб.	5,10 6,20	0,60 3,80	0,50 3,60	0,50 3,55	0,45 3,50	0,44 3,45	0,41 3,40	0,47 3,40	0,45 3,50	0,42 3,48	0,43 3,20	0,39 3,42	0,40 3,20	0,50 3,50	0,46 3,40	0,50 3,55	0,50 3,50
2	Водонабрякання по товщині у воді при 20°C, %: за 24год. за 7 діб.	5,0 9,10	2,5 4,10	2,3 3,90	2,28 3,85	2,2 3,85	2,2 3,80	2,1 3,70	2,2 3,85	2,15 3,70	2,1 3,80	2,1 3,50	2,0 3,60	2,2 3,60	2,27 3,85	2,0 3,00	2,3 3,80	2,27 3,70
3	Витрати просочувального агенту, %мас.	-	0,60	0,55	0,57	0,52	0,54	0,50	0,49	0,53	0,55	0,55	0,49	0,52	0,57	0,58	0,35	0,55
Деревноволокниста плита (вироблена «мокрим» способом)																		
1	Водопоглинання у воді при 20°C, %: за 24год.; за 7 діб.	51,0 60,0	35,0 38,4	32,0 36,0	31,0 35,0	30,2 34,1	29,0 33,5	28,0 33,0	27,3 32,8	30,0 33,0	29,2 32,4	29,0 31,2	28,4 30,4	28,0 32,7	31,0 34,8	30,0 34,2	32,0 35,4	29,5 33,8
2	Водонабрякання по товщині у воді при 20°C, %: за 24год. за 7 діб.	14,2 21,0	8,4 12,4	7,1 10,2	6,9 10,0	6,8 9,6	6,6 9,2	6,4 8,9	6,1 8,5	6,6 9,7	6,3 9,1	6,2 9,4	6,0 8,8	6,3 8,4	6,95 10,0	6,8 9,8	6,95 10,4	6,6 9,2
3	Витрати просочувального агенту, %мас.	-	3,2	3,0	3,0	2,9	3,1	3,0	2,95	2,8	3,1	3,0	3,0	2,95	3,0	2,9	2,9	3,0
Деревний брус (береза)																		
1	Водопоглинання у воді при 20°C, %: за 24год.; за 7 діб.	20,5 24,2	8,6 12,9	8,1 10,7	8,0 10,5	7,8 10,2	7,6 10,0	7,4 9,6	7,3 9,4	7,7 10,1	7,6 9,9	7,5 9,8	7,3 9,6	7,4 9,0	8,0 10,4	7,9 10,4	8,1 10,6	7,7 10,0
2	Водонабрякання по товщині у воді при 20°C, %: за 24год. за 7 діб.	2,80 3,40	0,30 0,60	0,25 0,50	0,20 0,47	0,18 0,43	0,15 0,40	0,15 0,38	0,14 0,36	0,18 0,45	0,17 0,40	0,15 0,40	0,15 0,37	0,15 0,35	0,20 0,45	0,18 0,43	0,22 0,47	0,17 0,41
3	Витрати просочувального агенту, %мас.	-	0,30	0,30	0,27	0,25	0,26	0,27	0,26	0,25	0,23	0,26	0,21	0,22	0,28	0,27	0,26	0,24
Папір для писання																		
1	Водопоглинання у воді при 20°C, %: за 24год.; за 7 діб.	58,0 64,9	39,8 37,3	35,1 32,1	34,2 31,9	33,6 31,6	33,0 31,3	32,5 30,0	32,0 29,8	31,8 29,4	33,2 30,1	30,2 28,6	33,0 29,6	33,2 30,4	34,2 32,0	34,0 30,6	34,3 32,2	33,6 31,2
2	Витрати просочувального агенту, %мас.	-	4,60	4,50	4,45	4,40	4,40	4,50	4,40	4,35	4,42	4,39	4,40	4,35	4,40	4,45	4,40	4,38