

Изобретение относится к области получения сложных полиэфиров, применяемых для получения эластичных пенополиуретанов и которые могут найти применение для производства лаков и различных покрытий на их основе.

Известен способ получения сложных полиэфиров путем взаимодействия триметилпропана, адипиновой кислоты и диэтиленгликоля. Молярное соотношение применяемых компонентов соответственно равно 1:16:16 [1]. На основании этого сложного полиэфира получают эластичные пенополиуретаны.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения полиэфиров путем взаимодействия дикарбоновой кислоты, диэтиленгликоля и многоатомного спирта в присутствии катализатора этерификации - тетрабутоксититана, титантиоцианата, титансульфоната, галоидокиси титана. Молярное соотношение указанных компонентов соответственно равно 15:15,8:1 [2].

Полиэфир, получаемый по [2] (отечественный аналог полиэфир П-2200) представляет собой вязкую однородную жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Кислотное число - не более 1,5 мг КОН/г, гидроксильное число - 57-63 мг КОН/г, массовая доля воды - не более 0,1 %, цветность по иодометрической шкале - не более 5,0, вязкость динамическая при 75°C - 925-1075 мПа (спз). Продукт горюч. Температура вспышки 186°C, температура воспламенения 200°C, температура самовоспламенения 440°C, температурные пределы взрываемости: нижний 172°C, верхний 184°C.

К недостаткам способа получения полиэфира по прототипу следует отнести использование в качестве многоатомного спирта остродефицитного триметилпропана.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ получения полиэфира для эластичных пенополиуретанов, в котором путем подбора соотношения реагентов обеспечивалась бы возможность использования вместо остродефицитного многоатомного спирта - триметилпропана, его более доступного и дешевого аналога, что позволило бы получить продукт с теми же характеристиками, но в то же время значительно удешевить его производство.

Поставленная цель решается тем, что в способе получения полиэфира для эластичных пенополиуретанов поликонденсацией адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и многоатомного спирта в присутствии титанорганического катализатора, в качестве многоатомного спирта используют пентаэритрит и процесс проводят при молярном соотношении пентаэритрита, адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (1-1,3):(33,5-35):(35-37), соответственно, до получения полиэфира с гидроксильным числом  $60 \pm 3$  мг КОН/г, кислотным числом не более 1,5 мг КОН/г.

При загрузке пентаэритрита меньше нижнего предела получаемый полиэфир будет иметь гидроксильное число меньше 57 мг КОН/г, вязкость меньше 925 спз, кислотное число выше 1,5 мг КОН/г. Из такого полиэфира получить эластичный пенополиуретан в соответствии с требованиями ОСТ 6-05-407-75 невозможно.

При загрузке пентаэритрита больше верхнего предела, полиэфир будет иметь гидроксильное число больше 63 мг КОН/г, вязкость больше 1075 спз. При этом получить эластичный пенополиуретан вообще невозможно.

При использовании триметилпропана в количестве 1,15 моля вместо предложенного пентаэритрита (см. пример 4) получен полиэфир с кислотным числом 2,3 мг КОН/г, гидроксильным числом 43,3 мг КОН/г. Ввиду нестандартности полученного полиэфира получить из него пенополиуретан, соответствующий требованиям ОСТ 6-05-407-75, невозможно.

Использование изобретения позволяет получить качественный целевой продукт, при этом соответствующий по основным показателям полиэфир П-2200: кислотное число - не более 1,5 мг КОН/г; гидроксильное число -  $60 \pm 3$  мг КОН/г; массовая доля воды - не более 0,1; цветность (оптическая плотность) по иодометрической шкале - не более 5; вязкость динамическая при 75°C - 925-1075 спз. Кроме того, полученный полиэфир - взрывобезопасное труднгорючее вещество. Температура воспламенения и вспышки отсутствуют. Температура самовоспламенения - 427°C.

На новый полиэфир впервые вводятся технические условия - Полиэфир ПДА-2000 ТУ 6-48-05800159-210-0-92, в которые внесены все вышеперечисленные показатели.

В результате промышленных испытаний опытной партии полиэфира ПДА-2000 в производстве эластичных пенополиуретанов неожиданно установлено, что расход активаторной смеси снижается на 10-11,6%, что подтверждает его повышенную активность при переработке, а получаемый пенополиуретан по всем показателям соответствует требованиям ОСТ 6-05-407-75.

Проведенные исследования по пожаровзрывоопасным свойствам полиэфира показали, что он является пожаровзрыво-безопасным, труднгорючим веществом, в отличие от выпускаемого горючего полиэфира П-2200. что позволит значительно обезопасить процесс его переработки и расширить область применения получаемого пеноматериала.

Ниже иллюстрируется практическое осуществление предлагаемого изобретения.

Пример 1. В реактор, снабженный механической мешалкой, барботером для инертного газа, холодильником, дефлегматором, термометром, в токе инертного газа при комнатной температуре загружают 4891 г (33,5 моль) адипиновой кислоты, 3710 г (35 моль) диэтиленгликоля, 136 г (1 моль) пентаэритрита и 0,084 г тетрабутоксититана, нагревают до  $132 \pm 2^\circ\text{C}$ . Достижение данной температуры считается началом процесса поликонденсации при атмосферном давлении. Затем постепенно повышают температуру до  $205 \pm 5^\circ\text{C}$  и проводят поликонденсацию до кислотного числа 40 мг КОН/г. При этой же температуре проводят вакуумную поликонденсацию до кислотного числа 1,5 мг КОН/г. Получают 7426,5 г полиэфира - 85 % от суммы загружаемых компонентов со следующими свойствами: кислотное число - 1,5 мг КОН/г, гидроксильное число - 57,3 мг КОН/г, вязкость при 75°C - 925 спз, массовая доля воды - 0,09 %. По внешнему виду полиэфир представляет собой вязкую однородную жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Температура вспышки отсутствует, воспламенения - отсутствует, температура самовоспламенения - 427°C, труднгорючий по ГОСТу 12.1.044-84.

Пример 2. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что используют 5005,6 г (34,25 моль) адипиновой кислоты, 3820,3 г (36 моль) диэтиленгликоля, 156,6 г (1,15 моль) пентаэритрита. Получают 7626,1 г полиэфира - 84,9 % от суммы загруженных компонентов со следующими свойствами: кислотное число - 0,8 мг КОН/г, гидроксильное число - 59,7 мг КОН/г, вязкость при температуре 75°C - 997 спз, массовая доля воды - 0,07 %. Внешний вид - вязкая однородная жидкость светло-желтого цвета.

Пример 3. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что используют 5115,3 г (35 моль) адипиновой кислоты, 3926,4 г (37 моль) диэтиленгликоля, 177,0 г (1,3 моль) пентаэритрита. Получают полиэфир 85,1 % от суммы загружаемых компонентов со следующими свойствами: кислотное число - 0,7 мг КОН/г, гидроксильное число 62,6 мг КОН/г, вязкость при 75°C - 1015 спз, массовая доля воды - 0,05 %. Внешний вид - вязкая однородная жидкость светло-коричневого цвета.

Пример 4. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что в качестве многоатомного спирта используют триметилпропан в количестве 154,1 г (1,15 моль), адипиновую кислоту - 5005,6 г (34,25 моль) диэтиленгликоль - 3820,3 г (36 моль). Получают 7633,0 г полиэфира – 85 % от суммы загружаемых компонентов со следующими свойствами: кислотное число - 2,3 мг КОН/г, гидроксильное число - 47,3 г мг КОН/г, вязкость при 75°C - 1350 спз, массовая доля воды - 0,15 %. Внешний вид - вязкая однородная жидкость светло-желтого цвета. Ввиду нестандартности и полученного полиэфира по показателям вязкости, кислотного и гидроксильного чисел, получить из него пенополиуретан, соответствующий требованиям ОСТ 6-05-407-75, не удалось.