

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

56939

Patent dodatkowy
do patentu _____

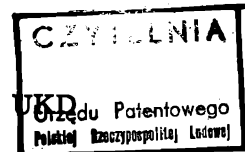
Zgłoszono: 23.XI.1966 (P 117 541)

Pierwszeństwo: 18.XII.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 15.II.1969

Kl. 12 q, 25

MKP C 07 d 15/46



Współtwórcy wynalazku: dr Peter Andratschke, dr Christoph Boxan,
dr Wilfried Boxan, prof. dr Walter Voss
Właściciel patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Repu-
blika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania cyklicznych bezwodników estrów kwasów α -hydroksykarboksylowych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania cyklicznych bezwodników estrów kwasów α -hydroksykarboksylowych, takich jak glikolid i laktyd o liczbach kwasowych poniżej 10, które stosuje się na przykład jako materiały wyjściowe dla polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Znany jest sposób wytwarzania technicznie użytecznych polimerów alifatycznych kwasów α -hydroksykarboksylowych za pomocą katalitycznej polimeryzacji cyklicznych bezwodników estrów tych kwasów, na przykład z glikolidu o wzorze 1 lub laktidu o wzorze 2.

Wytwarzanie tych cyklicznych monomerów prowadzi się zazwyczaj w dwustopniowym procesie. W pierwszym stopniu wolne kwasy przez ogrzewanie polikondensują się do kwasów spolimeryzowanych o niskim stopniu polimeryzacji, wynoszącym około 7. W drugim stopniu polimery te z powrotem depolimeryzują się pod próżnią w wyższych temperaturach, przy czym powstałe cykliczne bezwodniki estrów oddestylowują się. Na oba stopnie procesu można wpływać katalitycznie przez stosowanie związków cynku. Cykliczne bezwodniki estrów w temperaturze pokojowej są substancjami krystalicznymi. Po drugim stopniu znajdują się one w mieszaninie z również przedestylowanymi oligomerycznymi kwasami hydroksykarboksylowymi i po mechanicznym oddzieleniu od tych ostatnich wykazują jeszcze liczbę kwasową powyżej 15, wyrażoną w mg wodoro-

tlenku potasowego zużytego podczas miareczkowania na 1 g substancji. Ponieważ do prowadzonej katalitycznej polimeryzacji dla polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym konieczne są jednak monomery o bardzo niskiej liczbie kwasowej (mniejszej niż 0,5) surowe produkty po známym dwustopniowym procesie wytwarzania muszą być poddawane absorbującemu sposobowi oczyszczania i odkwaszania. Operacje oczyszczania muszą być kilkakrotnie przeprowadzane co jest pracochłonne i nieekonomiczne, ponieważ jednorazowe oczyszczanie nie prowadzi do pożądaných bezwodników estrów o niskiej liczbie kwasowej.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie tych wad i skrócenie cyklu operacyjnego w wytwarzaniu cyklicznych bezwodników estrów kwasów α -hydroksykarboksylowych o niskiej liczbie kwasowej.

Według wynalazku osiąga się to w ten sposób, że spolimeryzowane estrы alkilowe kwasu α -hydroksykarboksylowego pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewa się do temperatury 200–280°C, przeważnie do 200–240°C. Spolimeryzowane estrы alkilowe kwasu α -hydroksykarboksylowego korzystnie wytwarza się z odpowiednich monomerów estrów alkilowych kwasu α -hydroksykarboksylowego (alkil C_1 – C_3) przez znaną kondensację, przy czym korzystnie stosuje się dla obu stopni reakcji te same katalizatory i przez to nie przerywa się procesu wytwarzania. Odpowiednie katalizatory

stanowią metale czwartej grupy układu okresowego pierwiastków lub ich związków, zwłaszcza stearynian ołowiu II. Odpowiednimi związkami metali są ich tlenki, wodorotlenki lub sole nieorganicznych lub organicznych kwasów.

Stosowane katalizatory wpływają korzystnie zarówno na kondensację monomerów estrów alkilowych kwasu α -hydroksykarboksylowego, przy której odszczepia się alkohol i zostaje usunięty przez destylację z mieszaniny reakcyjnej, jak również wpływają korzystnie na termiczną depolimeryzację. Ilość użytego katalizatora wynosi 0,1 do 5% w odniesieniu do użytego estru alkilowego kwasu α -hydroksykarboksylowego. Przy kondensacji monomeru estru alkilowego kwasu α -hydroksykarboksylowego do spolimeryzowanych estrów kwasów przy normalnym ciśnieniu lub w danym przypadku pod próżnią stosuje się ogrzewanie do temperatury 260°C.

Czas reakcji wynosi około 1 do 20 godzin i jest zależny od ilości użytego monomerycznego estru. Powstały polimer estru kwasu α -hydroksykarboksylowego depolimeryzuje się następnie pod próżnią bez dalszego dodatku katalizatorów, przy czym temperaturę podnosi się stopniowo, maksymalnie do 280°C i cykliczne bezwodniki estrów oddestylowuje się z mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem. Depolimeryzacja i oddzielenie cyklicznego bezwodnika estru zależnie od użytej ilości zabiera około 1 do 20 godzin. Liczba kwasowa wytworzonych według wynalazku cyklicznych bezwodników estrów kwasów α -hydroksykarboksylowych wynosi najwyżej 8. Sposób według wynalazku ma tę zaletę, że wytworzone cykliczne bezwodniki estrów kwasów α -hydroksykarboksylowych z powodu ich niskich liczb kwasowych nie muszą być już poddawane tak wielu stopniom oczyszczania. Poza tym sposób według wynalazku pozwala na stosowanie katalizatorów, nadających się do obu stopni reakcji i nie wymaga żadnego przerywania procesu wytwarzania. Dalej obniża się korozję stosowanych naczyń reakcyjnych, ponieważ zamiast wolnych kwasów stosuje się ich estry, które jak wiadomo, nie korodują. Poza tym możliwe jest wykładanie naczyń reakcyjnych i mieszanin metalami stosowanymi jako katalizatory i przez to do dwustopniowej reakcji można już nie wprowadzać katalizatorów.

Przykład I. W okrągłej kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w rurkę doprowadzającą i 50-centymetrową kolumnę z wypełnieniem ogrzewa się 100 g estru metylowego kwasu mlekowego z 6 g tlenku ołowianego. Temperaturę kąpieli, w której znajduje się kolba podnosi się w ciągu 6,5 godzin ze 160 do 260°C. W czasie kondensacji przez mieszaninę stale przepuszcza się z umiarkowaną prędkością strumień czystego azotu. Odszczepia się 26 g metanolu, który oddestylowuje się. Pozostałość (80) g stanowi ciemno-brązową, miękką żywicę. Średni stopień polimeryzacji wynosi około 7. Depolimeryzację przeprowadza się w zwykłej aparaturze destylacyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną. Początkowa temperatura 180°C wzrasta pod koniec reakcji do 280°C (temperatura kąpieli grzejnej).

W temperaturze do 130°C przy próżni 13 do 14 mm Hg destyluje niewielki przedgon. Od 130°C zbiera się główną frakcję. Z niej wyodrębnia się 42 g laktydu o liczbie kwasowej 7,7. Jako pozostałość otrzymuje się małą ilość czarnej żywicy.

Przykład II. 200 g estru etylowego kwasu mlekowego ogrzewa się z 6 g stearynianu ołowianego podobnie jak w przykładzie I. Osiągnięta najwyższa temperatura wynosi 260°C, odszczepiona ilość alkoholu wynosi 66 g. Liniowy poliester (140 g, średni stopień polimeryzacji około 7) przy termicznej depolimeryzacji w temperaturze 200 do 280°C daje 93,7 laktydu o liczbie kwasowej 6,1.

Przykład III. 200 g estru etylowego kwasu mlekowego kondensuje się i depolimeryzuje w sposób opisany w przykładzie II. Jako katalizator służy mleczan ołowianowy (3% w stosunku do ciężaru użytego estru etylowego kwasu mlekowego). Wydajność wynosi 65,5 g laktydu.

Przykład IV. 200 g estru etylowego kwasu mlekowego kondensuje się, w sposób opisany w przykładzie II. Jako katalizator stosuje się tlenek ołowianowy. Otrzymuje się 70 g laktydu o liczbie kwasowej 6,4.

Przykład V. 400 g estru etylowego kwasu mlekowego z 12 g stearynianu ołowianowego podobnie jak w przykładzie I ogrzewa się do temperatury 205°C (temperatura kąpieli). Następnie kondensację prowadzi się dalej pod zmniejszonym ciśnieniem, w taki sposób, że rozpoczyna się w temperaturze 160–170°C i pod ciśnieniem 100 do 150 mm Hg, następnie podczas trzech do czterech godzin podnosi się temperaturę do 260°C przy 13 mm Hg. Depolimeryzacja daje 173,5 g laktydu o liczbie kwasowej 5,04.

Przykład VI. 354 g estru propylowego kwasu mlekowego w obecności 10,5 g sterynianu ołowianowego najpierw przy normalnym ciśnieniu ogrzewa się do 155–205°C (temperatura kąpieli). Następnie kondensuje się dalej w próżni począwszy od temperatury 130°C i 60 mm Hg do 240°C i 15 mm Hg. Liniowy poliester (221 g, średni stopień polimeryzacji około 8) daje przy depolimeryzacji 78 g laktydu.

Przykład VII. 400 g estru izopropylowego kwasu mlekowego kondensuje się jak w przykładzie VI. Jako katalizator stosuje się 3% stearynianu ołowianowego II. Spolimeryzowany produkt (245 g, średni stopień polimeryzacji około 8) przy depolimeryzacji termicznej daje 131 g laktydu o liczbie kwasowej 1,51.

Przykład VIII. 180 g estru metylowego kwasu glikolowego z 1,8 g stearynianu ołowianowego ogrzewa się przy jednoczesnym przepuszczaniu azotu. Temperatura wzrasta w ciągu siedmiu godzin od 150 do 260°C (temperatura kąpieli). Otrzymany stały ester kwasu poliglikolowego (122 g) depolimeryzuje się w próżni (<1 mm Hg). Otrzymuje się 65 g (56%) glikolidu.

Przykład IX. 200 g estru etylowego kwasu glikolowego pod ciśnieniem normalnym ogrzewa się z 3% stearynianu ołowianowego do temperatury 155–260°C. Ester kwasu poliglikolowego (120 g) depolimeryzuje się w temperaturze 210–280°C

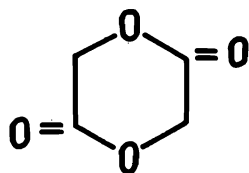
i 1 mm Hg. Otrzymuje się 50 g glikolidu o liczbie kwasowej 6.

Zastrzeżenia patentowe

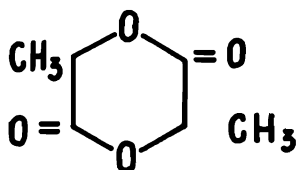
1. Sposób wytwarzania cyklicznych bezwodników estrów kwasów α -hydroksykarboksylowych, jak glikolid i laktyd, o liczbie kwasowej poniżej 10 przez kondensację i depolimeryzację w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że wytworzony w znany sposób przez kondensację monomerów estrów alkilowych kwasów α -hydro-

ksykarboksylowych, albo przez estryfikację spolimeryzowanych kwasów α -hydroksykarboksylowych spolimeryzowany ester alkilowy kwasu α -hydroksykarboksylowego ogrzewa się do temperatury 200—280°C, zwłaszcza 200—240°C, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem w obecności katalizatora, który stanowią metale czwartej grupy głównej okresowego układu pierwiastków, albo związki tych metali, zwłaszcza stearynian ołowiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reakcji kondensacji i depolimeryzacji stosuje się ten sam katalizator.



WZÓR 1



WZÓR 2