



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46676

 Kl. 39-~~30~~
 Kl. internat. C 08 j

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób polimeryzowania glikolidu

Patent trwa od dnia 9 czerwca 1960 r.

Pierwszeństwo: 27 kwietnia 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

W dotychczas znanych sposobach wytwarzania poliglikolidu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2888162 i brytyjski opis patentowy nr 755447) trzeba było stosunkowo długiego okresu czasu do uzyskania użytecznego wysokocząsteczkowego polimeru. Te długie okresy czasu polimeryzacji przypisuje się ewentualnym kwaśnym substancjom, które są jeszcze zawarte w glikolidzie, lub mało aktywnym katalizatorom. W celu scharakteryzowania glikolidu, który ma być użyty do polimeryzacji, jest na ogół lepiej podać liczbę kwasową zamiast temperatury topnienia, ponieważ glikolid topiący się we właściwej dla czystego produktu temperaturze (temperatura topnienia 83,4°C) może zawierać jeszcze kwaśne zanieczyszczenia.

Do polimeryzacji stosuje się glikolid o liczbie kwasowej nie przekraczającej 0,5 w obecności wysoko aktywnych katalizatorów w stężeniu 0,5% lub mniejszym. Jako katalizatory

można stosować tlenki metali albo sole metali kwasów organicznych. Szczególną aktywność wykazuje stearynian cyny (II), stosowany już do polimeryzacji laktydu. W obecności tego aktywnego katalizatora i w wysokich temperaturach glikolid polimeryzuje w ciągu niewielu minut. Ciepło uwalniające się w czasie tak krótko trwającej polimeryzacji prowadzi jednak do lokalnych rozkładów, które wywołują w polimerach brązowe zabarwienia i tworzenie się pęcherzyków.

Stwierdzono, że można uniknąć tych procesów rozkładu, jeżeli przedsięwzięcie się środki do szybkiego odprowadzania ciepła polimeryzacji. Może to nastąpić w różny sposób. Tak np. stopiony glikolid zmieszany z katalizatorem wprowadza się korzystnie w sposób ciągły, w małych ilościach do stosunkowo dużej objętości ogrzanej cieczy obojętnej, przy czym ciepło polimeryzacji zostaje pobrane przez ciepłe medium a otrzymany poliglikolid usuwa

się ze strefy ogrzewania natychmiast po zakończonej polimeryzacji. Polimer jest biały i prawie wolny od pęcherzyków. Zabieg ten ze względów gospodarczo-technicznych nie jest ryzykowny, ponieważ dzięki szybkiej polimeryzacji za pomocą wysoko aktywnych katalizatorów istnieje możliwość ciągłego sposobu pracy.

Jako ciecze obojętne szczególnie korzystne okazały się zwłaszcza etery wrzące powyżej 150°C, korzystnie anizol, fenetol albo eter dwufenylowy jak też węglowodory aromatyczne, poza tym olej parafinowy, estry i ketony.

Ciepło polimeryzacji można odprowadzić jeszcze w inny sposób, a mianowicie tak, że dodaje się stosunkowo małą ilość medium obojętnego. Korzystnie stosuje się przy tym ciecze o temperaturze wrzenia 150 — 220°C, korzystnie takie, które wrzą tylko kilka stopni wyżej aniżeli wynosi temperatura, w której przebiega polimeryzacja. Według tej odmiany uwolnione ciepło polimeryzacji zostaje pobrane przez ciepło parowania oddestylowanej cieczy. Przez zmianę ilości cieczy można nastawiać dowolnie wysokie końcowe temperatury polimeryzacji, od których poważnie zależy jakość polimerów.

W celu usunięcia szkodliwego ciepła polimeryzacji można w końcu polimeryzację prowadzić na ogrzanej taśmie metalowej (200—220°C). Taśma metalowa wskutek swego wysokiego przewodnictwa cieplnego przejmuje uwolnione ciepło i oddaje je na zewnątrz strefy polimeryzacji, w dowolny sposób.

Polimeryzację glikolidu na taśmie metalowej można również przeprowadzić w obecności, ciekłego obojętnego medium.

Przykład I. Rurę o długości 2,5 metra wypełnioną olejem dwufenylowym (mieszanina dwufenylu i eteru dwufenylowego) ogrzewa się promieniami podczerwonymi lub za pomocą ogrzewania oporowego w ten sposób, że w jego górnej części (2 m) olej dwufenylowy zostaje ogrzany do temperatury 200 — 220°C. Do silnie ogrzanego oleju dwufenylowego wkrapla się stopiony glikolid (liczba kwasowa poniżej 0,5), do którego dodano 0,5% stearynianu cyny (II). Spolimeryzowany glikolid, który gromadzi się w postaci małych granulek w dolnej zimnej części rury, rozdrabnia się w celu usunięcia oleju dwufenylowego i dokładnie ekstrahuje acetonem w aparacie Soxhleta. Temperatura topnienia polimeru wynosi 220°C, a temperatura mięknięcia 200°C.

Przykład II. Mieszaninę składającą się z 5 g anizolu, 50 g glikolidu (liczba kwasowa 0,45) i 250 mg stearynianu cyny (II) jako katalizatora ogrzewa się nad promiennikiem podczerwieni, tak długo, aż stop osiągnie temperaturę 160°C. W temperaturze tej rozpoczyna się natychmiast polimeryzacja egzotermiczna. W czasie mieszania i oddestylowywania anizolu temperatura storu poliglikolidu wzrasta do 210 — 220°C. Całkowity czas polimeryzacji wynosi 6 minut. Pozostający poliglikolid rozdrabnia się w celu usunięcia śladów anizolu i dokładnie ekstrahuje acetonem w aparacie Soxhleta. Temperatura topnienia polimeru wynosi 220°C, a temperatura mięknięcia 200°C.

Przykład III. Na poruszającą się metalową taśmę bez końca ogrzewaną promiennikiem podczerwieni do 200 — 220°C wkrapla się stopiony glikolid (liczba kwasowa poniżej 0,5), z dodatkiem 0,5% stearynianu cyny (II) jako katalizatora. Taśma metalowa porusza się z szybkością 0,22 m/minutę przez strefę ogrzewania o długości 40 cm. Poliglikolid usuwa się z taśmy za pomocą skrobaka.

Przykład IV. W takim samym doświadczeniu, jak opisano w przykładzie III metalowa taśma bez końca przechodzi przez wannę wypełnioną olejem dwufenylowym ogrzanym do 220°C. Stopiony glikolid (liczba kwasowa poniżej 0,5) zmieszany z 0,5% stearynianu cyny (II) wkrapla się na taśmę. Po skończonej reakcji polimer można usunąć z taśmy metalowej na zewnątrz kąpieli grzewczej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania glikolidu w obecności katalizatorów, znamieny tym, że glikolid zmieszany z katalizatorem doprowadza się do polimeryzacji w małych ilościach do stosunkowo dużej objętości ogrzanego ciekłego medium, obojętnego w stosunku do glikolidu i poliglikolidu, przy czym otrzymany poliglikolid usuwa się ze strefy grzewczej natychmiast po ukończonej polimeryzacji.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w środowisku stosunkowo małej ilości środka obojętnego, który odparowuje w stosowanej temperaturze reakcji i pobiera ciepło procesu polimeryzacji.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamien-
na tym, że stopiony glikolid wkrapla się na
przewodzącą ciepło taśmę metalową, która
pobiera ciepło polimeryzacji i odprowadza
je na zewnątrz strefy polimeryzacji.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym,

że polimeryzację prowadzi się na taśmie
metalowej w obecności środka obojętnego.

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy