Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2357596 A1 2002/03/22

(21) 2 357 596

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/09/21

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2002/03/22

(30) Priorité/Priority: 2000/09/22 (00/12084) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} C08G 69/18, C08G 69/20

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
MUELHAUPT, ROLF, DE;
FAULHAMMER, HEIKE, FR;
WOLLNY, ANDREAS, DE;
HOOGEN, NICOLA, DE

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCEDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE LACTAMES
(54) Title: LACTAM ANIONIC POLYMERIZATION PROCESS

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un procédé de polymérisation anionique d'un lactame, caractérisé en ce que (a) on met en solution dans le lactame à l'état fondu (i) un catalyseur capable de former un lactamate et (ii) un régulateur choisi dans le groupe constitué par les amides de formule R_1-NH-CO-R_2 dans laquelle R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent chacun un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, R1 étant éventuellement substitué par un radical R_3-CO-NH- ou R_3-O- dans lequel R_3 désigne un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle; (a1) on refroidit la solution obtenue à l'étape (a) éventuellement jusqu'à l'état solide sous une forme pouvant être divisée; (a2) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) à une température inférieure à la température de polymérisation du lactame; ou (a3) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) et on le maintient à une température comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus; et (b) on introduit le produit obtenu à l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) dans un dispositif mélangeur, puis on le chauffe à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame. L'étape (b) peut être remplacée par une étape (b1) dans laquelle le produit de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) est introduit dans un moule, puis est chauffé à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame.

ABRÉGÉ

L'invention concerne un procédé de polymérisation anionique d'un lactame, caractérisé en ce que (a) on met en solution dans le lactame à l'état fondu (i) un catalyseur capable de former un lactamate et (ii) un régulateur choisi dans le groupe constitué par les amides de formule R_1-NH-CO-R_2 dans laquelle R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent chacun un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, R1 étant éventuellement substitué par un radical R_3-CO-NH- ou R_3-O- dans lequel R_3 désigne un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle; (a1) on refroidit la solution obtenue à l'étape (a) éventuellement jusqu'à l'état solide sous une forme pouvant être divisée; (a2) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) à une température inférieure à la température de polymérisation du lactame; ou (a3) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) et on le maintient à une température comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus; et (b) on introduit le produit obtenu à l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) dans un dispositif mélangeur, puis on le chauffe à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame. L'étape (b) peut être remplacée par une étape (b1) dans laquelle le produit de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) est introduit dans un moule, puis est chauffé à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame.

PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION ANIONIQUE DE LACTAMES

La présente invention concerne un procédé de polymérisation anionique de lactames en présence d'un système catalytique. L'invention concerne également le système catalytique utilisé ainsi que son procédé de préparation.

La production de polyamide par voie anionique consiste à ajouter dans un lactame un système catalytique, puis à chauffer pour obtenir en quelques minutes le polyamide. Le système catalytique est constitué d'un catalyseur tel qu'une base forte capable de former un lactamate et d'un activateur, parfois appelé régulateur, tel qu'un bis-amide. À titre d'exemples de base forte, on peut citer le sodium et l'hydrure de sodium; à titre d'exemples de régulateur, on peut citer l'éthylène-bis-stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide. On peut aussi ajouter dans le lactame, avant sa polymérisation et en plus du système catalytique, une charge telle que des fibres de verre. On obtient ainsi directement un matériau renforcé.

La demande française publiée No. 2 291 231 décrit la polymérisation des lactames en présence d'un système catalytique constitué (i) d'un produit choisi parmi le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins et (ii) d'un produit choisi parmi les isocyanates organiques, les urées, les amides, et les chlorures d'acides. L'exemple ne décrit que l'usage de l'hydrure de sodium et d'un promoteur sans en préciser le nom. L'extrudeuse est alimentée par le mélange de lactame d'hydrure et de promoteur à 170°C, l'extrudeuse étant à 250°C. Il n'est rien écrit ou suggéré sur un stockage de cette solution de composition inconnue et encore moins sur sa stabilité. Selon cette technique, il est nécessaire d'ajouter le système catalytique dans le lactame juste avant la polymérisation.

L'ouvrage BOOK OF ABSTRACTS 212 ACS meeting (1996) au chapitre 19 pages 255 à 266 publié en 1998 par l'American Chemical Society décrit la polymérisation du caprolactame en présence de lactamate et de N-acyllactames. Les deux composants du système catalytique sont mélangés

avec un flux de lactame et ces flux sont mis en contact dans le réacteur de polymérisation soit en batch, soit en continu. Ce procédé est en théorie plus souple que le précédent puisque chacune des solutions de lactame ne contenant pas un système catalytique complet ne peut pas polymériser tant qu'elles ne sont pas mélangées. Par contre, ce procédé a comme inconvénient qu'il est nécessaire de doser précisément ces deux flux du mélange réactionnel afin d'obtenir les bonnes proportions de catalyseur et d'activateur et ainsi obtenir un polyamide avec les caractéristiques souhaitées. Il est nécessaire de bien mélanger les deux flux pour que le catalyseur et l'activateur soient bien répartis dans le lactame mais la polymérisation commence avant le réacteur.

Le brevet européen No. 231 381 décrit un procédé de préparation d'objets en polyamide renforcés par des fibres de carbone dans lequel on dispose les fibres de carbone dans un moule puis on introduit dans ce moule deux flux de lactame. L'un des flux contient un catalyseur, l'autre contient le régulateur. Le brevet européen No. 491 043 décrit une technique semblable. Ces deux brevets européens décrivent des techniques similaires à ce qui est décrit dans l'ouvrage publié par l'ACS cité plus haut.

Le brevet européen No. 786 482 décrit la polymérisation de lactames à l'aide d'un système catalytique liquide qu'on ajoute à raison de 3 à 10 parties dans 100 parties de lactame à polymériser. Ce système catalytique est constitué d'une N-alkyl-2-pyrrolidone, de caprolactame, d'un lactamate de sodium et d'un diisocyanate bloqué par un lactame. La température de ce système catalytique ne doit pas dépasser 70°C, puis on l'ajoute dans le lactame et on chauffe. Par exemple, il provoque la polymérisation du lactame-12 (lauryl lactame) dès 175°C.

Le brevet européen No. 786 485 décrit un procédé similaire, mais la N-alkyl-2-pyrrolidone peut être en tout ou partie remplacée par une urée substituée telle que la N,N'-diméthylpropylène urée.

Le brevet européen No. 872 508 décrit la polymérisation de lactames à l'aide d'un système catalytique liquide qu'on ajoute à raison de 3 à 7 parties

dans 100 parties de lactame à polymériser. Ce système catalytique est constitué d'un solvant tel que la diméthylpropylène urée, de caprolactame, de méthylate de sodium, et soit d'un diisocyanate bloqué par un lactame, soit de cyclohexylcarbodiimide. Cette solution catalytique doit ensuite être refroidie à température ambiante, puis on l'ajoute dans le lactame et on chauffe pour provoquer la polymérisation du lactame.

Les procédés décrits dans les trois brevets précédents ont l'inconvénient d'introduire des impuretés dans le lactame et donc dans le polyamide. Les systèmes catalytiques décrits provoquent la polymérisation du lactame-12 dès 175°C, ce qui ne permet pas une bonne imprégnation des fibres quand on polymérise en présence de fibres de verre, puisque la viscosité augmente trop vite. De plus, les solutions du système catalytique décrites ne sont pas parfaitement stables.

On a maintenant trouvé un système catalytique qui est un mélange d'une base forte capable de donner un lactamate et d'un amide ou d'un bis-amide en solution dans un lactame. S'agissant par exemple du lactame-12 cette solution est stable 24 heures à 160°C. Cette solution peut contenir les quantités suffisantes de catalyseur et d'activateur pour provoquer sa polymérisation dès qu'on la chauffe à une température suffisante; par exemple pour le lactame-12, il suffit de chauffer entre 200 et 350°C, de préférence entre 230 et 300°C, pour qu'il y ait polymérisation en quelques minutes. La polymérisation du lactame-12 ne commence significativement qu'à partir de 230°C ce qui, quand on polymérise en présence de fibres de verre, laisse le temps au lactame de bien imprégner les fibres de verre. Cette solution peut aussi contenir beaucoup plus de catalyseur et d'activateur qu'il n'est nécessaire pour polymériser le lactame dans lequel ils sont dissous. C'est donc un mélange maître qu'on ajoute à du lactame en quantité telle qu'il y ait des proportions suffisantes de catalyseur et d'activateur pour provoquer la polymérisation de tout le lactame. On a aussi trouvé que cette solution pouvait être refroidie à température ambiante et donc devenir solide, puis ultérieurement réchauffée sans aucune perte d'activité. Le refroidissement de

cette solution peut être effectué dans un dispositif tel qu'on la transforme en granulés, en poudre, en copeaux ou en pastilles. Cette transformation est particulièrement utile quand c'est un mélange maître. Cette forme de l'invention est particulièrement facile à mettre en œuvre; il n'y a plus à faire des préparations compliquées et il suffit de prendre du lactame de qualité commerciale et d'y ajouter les granulés, la poudre, les copeaux ou les pastilles qui peuvent être disponibles en sacs ou en conteneurs. On peut aussi selon les circonstances de la production de polyamide telles que disponibilité des moules ou temps de démoulage réchauffer ces granulés et disposer ainsi d'une solution stable prête à être ajoutée dans le lactame à polymériser.

La Demanderesse a maintenant, selon un premier mode de réalisation, mis au point un nouveau procédé de polymérisation anionique d'un lactame, comprenant les étapes suivantes:

a) on met en solution dans le lactame à l'état fondu (i) un catalyseur capable de former un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule R_1-NH-CO-R_2 dans laquelle R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent chacun un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, R_1 étant éventuellement substitué par un radical R_3-CO-NH- ou R_3-O- dans lequel R_3 désigne un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle,

a1) on refroidit la solution obtenue à l'étape (a) éventuellement jusqu'à l'état solide sous une forme pouvant être divisée,

a2) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) à une température inférieure à la température de polymérisation du lactame, ou

a3) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) et on le maintient à une température comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus, et

b) on introduit le produit obtenu à l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) dans un dispositif mélangeur, puis on le chauffe à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame.

Selon une première forme préférée de l'invention, on introduit aussi dans l'étape (b) du lactame fondu ne contenant pas le mélange de catalyseur et de régulateur, c'est-à-dire que la solution de l'étape (a) est un mélange maître, elle contient plus de catalyseur et de régulateur qu'il n'est nécessaire pour polymériser le lactame dans lequel ils sont dissous.

Selon une deuxième forme préférée de l'invention, la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution (a), soit dans le dispositif mélangeur utilisé à l'étape (b), soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus selon la première forme préférée de l'invention, soit selon une combinaison quelconque de ces possibilités.

Selon une troisième forme préférée de l'invention, la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution (a), soit dans le dispositif mélangeur utilisé à l'étape (b), soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus selon la première forme préférée de l'invention, soit selon une combinaison quelconque de ces possibilités. On peut aussi combiner les deuxième et troisième formes préférées de l'invention.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'étape (b) est remplacée par une étape (b1) dans laquelle le produit de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) est introduit dans un moule, puis est chauffé à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame. On obtient ainsi directement un objet en polyamide (technologie dite "RIM"). Ce deuxième mode peut aussi s'effectuer selon plusieurs formes comme ci-dessus.

Selon une première forme préférée du deuxième mode, on ajoute du lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur dans l'étape (b1) en plus du produit de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) qui est un mélange maître. Ce lactame fondu est éventuellement mélangé en ligne avec celui provenant de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) avant introduction dans le moule.

Selon une deuxième forme préférée du deuxième mode, la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution de l'étape (a), soit dans le moule, soit dans le lactame fondu qu'on ajoute selon la première forme préférée en plus de celui provenant de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3), soit encore lors du mélange en ligne dans cette première forme préférée, soit une combinaison de toutes ces possibilités.

Selon une troisième forme préférée du deuxième mode, la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution de l'étape (a) soit dans le moule, soit dans le lactame fondu qu'on ajoute selon la première forme préférée en plus de celui provenant de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) soit encore lors du mélange en ligne dans cette première forme préférée, soit une combinaison de toutes ces possibilités. On peut aussi combiner les deuxième et troisième formes préférées de l'invention.

La présente invention concerne aussi à titre de produit nouveau, le produit obtenu à l'étape (a1), sous forme solide pouvant être divisée.

À titre d'exemples de lactame, on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β-diméthylpropriolactame, le α,α-diméthylpropriolactame, l'amylolactame, le caprolactame, le capryllactame et le lauryllactame. L'invention est particulièrement utile pour le caprolactame et le lauryllactame.

Le catalyseur est une base suffisamment forte pour former un lactamate. À titre d'exemples de catalyseur, on peut citer le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant en tout ou partie le catalyseur par un lactamate déjà formé. Si on veut polymériser du lauryllactame, on utilise avantageusement un caprolactamate ou lauryllactamate.

S'agissant du régulateur et des radicaux R_1, R_2, R_3, des exemples de radicaux aryles peuvent être le phényle, le para-tolyle, l'alpha-naphtyle. Des exemples de radicaux alkyle peuvent être les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, et n-butyle, et un exemple d'un radical cycloalkyle est le cyclohexyle.

Les amides préférés sont ceux dans lesquels R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent un radical phényle ou un radical alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone, R_1 pouvant être substitué par R_3-O-, R_3 désignant un radical alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acetamide, le N-éthyl-acetamide, le n-méthyl-formamide et le (4-éthoxy-phényl)acétamide. D'autres amides préférés sont les alkylènes bis-amides tels que l'éthylène bis-stéaramide (EBS) et l'éthylène-bis-oléamide.

Le rapport du catalyseur sur le régulateur, en moles, est de préférence compris entre 0,5 et 2, et plus préférablement entre 0,8 et 1,2. Pour le régulateur, il s'agit du nombre de moles de groupements amides.

La proportion de catalyseur dans le lactame est comprise de préférence entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de lactame, plus préférablement entre 0,3 et 1,5. S'agissant du premier ou du deuxième mode de réalisation de l'invention, ce sont ces proportions de catalyseur et de régulateur qui sont dans le lactame de l'étape (a). S'agissant de la première forme préférée du premier ou du deuxième mode de l'invention, c'est-à-dire si la solution de l'étape (a) est un mélange maître, les proportions dans la solution de l'étape (a) sont plus élevées, mais on respecte ces proportions (0,1 à 5 pour 100 moles de lactame) par rapport à tout le lactame engagé dans la polymérisation à l'étape (b) ou (b1). Avantageusement, la proportion de catalyseur dans cette solution de l'étape (a) considérée comme mélange maître est comprise entre 5 et 50 moles pour 100 moles de lactame. Quant aux autres formes préférées du premier ou du deuxième mode de l'invention, on respecte ces proportions (0,1 à 5 pour 100 moles de lactame) par rapport à tout le lactame engagé dans l'étape (b) ou (b1).

Le catalyseur et le régulateur sont ajoutés dans le lactame fondu préalablement déshydraté et inerté. On peut effectuer des distillations sous vide pour déshydrater le lactame, éventuellement le catalyseur et le régulateur.

Si on utilise un lactamate au lieu d'un catalyseur, l'homme de métier détermine facilement ses proportions en fonction des proportions données pour le catalyseur.

Les termes "catalyseur", "activateur" et "régulateur" sont utilisés pour des raisons de clarté du texte et aussi parce qu'ils sont utilisés par tous les hommes de métier de la polymérisation anionique des lactames. Dans la présente invention, le catalyseur est tout produit capable de former un lactamate, et le régulateur ou activateur est tout produit de la famille définie plus haut qui en plus de l'action du catalyseur provoque la polymérisation du lactame.

L'étape (a1) consiste à refroidir par tout moyen y compris le refroidissement naturel la solution de l'étape (a). Avantageusement, on met le produit sous forme divisée telle que des granulés, de la poudre, des copeaux ou des pastilles. Ces techniques sont connues en elles mêmes, et on peut combiner le refroidissement et la mise sous forme divisée. À titre d'exemple, on peut citer le refroidissement sur une bande transporteuse métallique en atmosphère d'azote ou une machine telle qu'une pastilleuse.

Le produit de l'étape (a1) éventuellement sous forme solide pouvant être divisée peut être introduit tel quel dans l'étape (b), mais avantageusement il est chauffé dans l'étape (a2) à une température inférieure à la température de polymérisation du lactame, ceci permet de réduire l'energie à fournir dans l'étape (b) ou (b1) .

La température de la solution stable de l'étape (a3) est en général comprise entre la température de fusion et 15°C au-dessus. S'agissant du lactame-12 cette température peut être comprise entre 155 et 180°C, et de préférence entre 160 et 170°C. On opère à la pression atmosphérique; il n'est

donc pas nécessaire de compliquer les appareillages puisque la pression est sans effet sur la polymérisation.

Dans l'étape (b) ou (b1), le lactame, le catalyseur, le régulateur et éventuellement le polymère (A) et/ou les charges sont portés à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse de tout le lactame. Plus cette température est élevée, plus la réaction est rapide. Par exemple pour le lactame-12, cette température est comprise entre 200 et 350°C, et de préférence entre 230 et 300°C. S'agissant du caprolactame, cette température est comprise entre 200 et 350°C, et de préférence entre 230 et 300°C. Il est recommandé que la température qu'on choisit pour la polymérisation soit supérieure à la température de fusion du polymère obtenu. La durée de la polymérisation est en général inférieure à 15 minutes, et en général de l'ordre de 2 à 5 minutes. L'étape (b) peut s'effectuer dans tout dispositif de réacteurs continus ou discontinus utilisés pour la polymérisation à l'état fondu tel qu'un malaxeur ou une extrudeuse. L'étape (b1) est effectuée dans les dispositifs habituels de la technologie "RIM". Ces techniques sont décrites dans les brevets européens Nos. 791 618 et 231 381 ainsi que dans l'ouvrage Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 14, pp. 72-100.

La deuxième forme préférée du premier ou du deuxième mode de l'invention, est particulièrement utile pour préparer des mélanges (ou alliages) de polymères. En polymérisant le lactame en présence du polymère (A), on obtient un mélange beaucoup plus intime du polylactame (polyamide) et du polymère (A) que par le procédé habituel de mélange (ou malaxage) à l'état fondu du polymère (A) et du polyamide. Il en est de même dans la troisième forme, du premier ou du deuxième mode de l'invention, où il en résulte un meilleur contact entre le polyamide et les charges. Le polymère (A) peut être en partie solubilisé dans le lactame ou introduit dans le dispositif de l'étape (b) ou (b1) à l'état fondu ou sous forme solide finement divisée (entre 0,1 et 10 µm par exemple). On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant plusieurs polymères (A).

À titre d'exemples de polymère (A), on peut citer les polyoléfines éventuellement fonctionnalisées, les polyamides, le polyphénylène oxyde. S'agissant du polymère (A) qui est une polyoléfine, elle peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier, on a décrit ci-dessous des polyoléfines fonctionnalisées (A1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (A2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (A2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. À titre d'exemple, on peut citer:

- les homopolymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE (low density polyethylene, ou polyéthylène basse densité), HDPE (high density polyethylene, ou polyéthylène haute densité), LLDPE (linear low density polyethylene, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyethylene, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène;
- les homopolymères ou copolymères du propylène;
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'ethylene-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM);
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS);
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés, tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, tel que l'acétate de vinyle, la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités); de tels motifs réactifs

sont les fonctions acides, anhydrides ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines précédentes (A2) greffées ou co- ou ter-polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 40/60 et 90/10, ce mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment l'anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec l'anhydride maléique ou le méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids:

- du polyéthylène, du polypropylène, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène;
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'ethylene-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM);
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS);
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle;
- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle;
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé. Ces produits sont décrits dans la demande européenne publiée No. 342 066.

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut aussi être un co- ou ter-polymère d'au moins les motifs suivants: (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que l'anhydride maléique ou l'acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle. À titre d'exemples de polyoléfine fonctionnalisée de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter-monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère:

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec du zinc ou du lithium.

Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans les polyoléfines (A1) ou (A2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Les copolymères mentionnés ci-dessus peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans un large mesure, ce que l'homme de l'art

appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238.

Avantageusement, les polyoléfines fonctionnalisées (A1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. À titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter-polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les LOTADER®de la Société Demanderesse ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les OREVAC®de la Société Demanderesse ainsi que des ter-polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (méth) acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique, puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.

Le lactame peut être le caprolactame ou le lauryllactame ou leur mélange, le polymère (A) peut être le PA-6 (polycaprolactame) ou le PA-12 (polylauryllactame). On peut utiliser toute combinaison de ces possibilités.

À titre d'exemples de charge dans la troisième forme préférée du premier ou du deuxième mode de réalisation de l'invention, on peut citer les fibres de verre ou de carbone ou bien des charges minérales telles que par exemple des billes de verre.

Les polyamides de l'invention peuvent aussi contenir des additifs tels que:

- des colorants;
- des pigments;
- des azurants
- des anti-oxydants;
- des stabilisateurs UV.

Ces additifs pouvant être introduits au cours de la polymérisation pourvu qu'ils soient inertes vis à vis de la polymérisation anionique des lactames.

À la suite de l'étape (b) du premier mode de réalisation de l'invention, le polyamide obtenu peut être récupéré sous forme de granulés ou être directement transformé en objet, film, tube, profilé. On a découvert que les granulés ainsi que les objets, films, tubes, contiennent très peu de monomère résiduel par comparaison avec le procédé de l'art antérieur décrit dans les brevets européens 786 485, 872 508, 786 482 et 791 618. Il en est de même des objets fabriqués dans l'étape (b1) du deuxième mode de réalisation de l'invention.

Dans les exemples suivants, on caractérise les polyamides obtenus par leur viscosité inhérente. La viscosité inhérente (η) est mesurée par viscosimètre UBBELHODE (marque de commerce) à 25°C dans le metacresol pour 0,5 g de polymère dans 100 ml de metacresol. Ce principe est décrit dans ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vol. A 20, p. 527 - 528 (1995 - 5e édition).

On caractérise aussi les polyamides par mesure de leur masse qu'on mesure par GPC (gel permeation chromatography), aussi appelée SEC (steric exclusion chromatography). Dans la présente demande, le terme SEC désigne la mesure des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique. Cette technique, et plus particulièrement son application aux polyamides et aux polyamides blocs polyethers est décrite dans "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)".

<u>Exemple 1</u>

On essaie différents régulateurs.

<u>Mode opératoire:</u>

1. Préparation du mélange réactionnel:

Le lactame-12 sodé à 25% molaire est préparé préalablement de la façon suivante:

- environ 20% d'une certaine quantité de lactame-12 sont distillés sous azote et sous vide de façon à en assurer la déshydratation.

- 25% molaires de sodium sont introduits par petites quantités dans la partie non distillé du lactame. Cette addition se fait sous balayage d'azote et sous agitation, à une température inférieure à 100°C.

2. Polymérisation:

Le mélange est inerté et porté à 260°C. La polymérisation débute par introduction de 1% molaire d'acétanilide.

Résultats obtenus:

Régulateur (1% molaire) et 1% de NaH	Temps de polymérisation (Min)	visco.inh. (0.5% en poids dans le m-crésol)
acétanilide	11.87	1.2
4-éthoxy-phényl)acétamide	12.27	1.18
benzanilide	12.6	1.15
N-méthyl-acétamide	12.4	1.24
N-éthyl-acétamide	13.41	1.3
N-méthyl-formamide	11.94	1.45

Essais à 270°C

Mode opératoire:

L'acétanilide ou le N,N'-éthylène-bis-stéaramide, le NaH et le lactame-12 (L12) respectivement le lactame-6 (L6) sont pesés dans un réacteur et inertés. Les mélanges réactionnels de L6 et L12 sont préparés à 160°C. Le début de la réaction se fait par chauffage à 270°C. Le temps de polymérisation donné est le temps de montée en couple:

Régulateur (x% molaire) et x% de NaH par rapport au lactame	Temps de polymérisation (Min)	visco.inh. (0.5 % en poids dans le m-crésol)	Lactame
acétanilide (0.96/0.96)	2-3	1.22	L12
éthylène bis stéaramide (0.48/0.97)	2-3	1.1	L12
éthylène bis stéaramide (0.19/0.37)	2-3	1.1	L6

Acétanilide: 1 fonctionnalité par mol

EBS: 2 fonctionnalités par mol

Exemple 2

On montre la stabilité de la solution à 160°C

A- Mélange acétanilide / NaH / L12.

Mode opératoire (maintien à 160°C):

L'acétanilide, le NaH et le L12 sont pesés dans un réacteur inerté. Le mélange est porté et maintenu à 160°C sous atmosphère anhydre. Le taux de L12 a été évalué par chromatographie.

durée essais stabilité 160°C.	%L12 résiduel	% molaire Par rapport au lactame acét./HNa
(2h)	98.1	0.98 / 1.1
(4h)	96.1	0.95 / 1.06
(7h)	97.9	0.95 / 1.06
(24h)	99.2	0.95 / 1.06
(48h)	49.1	1.1 / 1.1

B- Mélange N,N'-éthylène-bis-stéaramide (EBS).

Mode opératoire (maintient à 160°C):

L'EBS, le NaH et le L12 (L6) sont pesés dans un réacteur inerté. Le mélange est porté et maintenu à 160°C sous atmosphère anhydre pendant 24 heures. Après 24 heures, le taux de L12 (L6) a été évalué.

durée essais stabilité 160°C.	% Lactame résiduel	% molaire par rapport au Lactame EBS / HNa	Lactame
(24h)	92	0.57 / 1.1	L12
(24h)	98	0.55 / 1.0	L6

EBS = Ethylène-bis-stéaramide: 2 fonctionnalités par mol

On montre maintenant la réactivité après le stockage.

Mode opératoire: préparation de l'acétanilide sodé

Dans un ballon de 6 litres à 3 tubulures muni d'une agitation puissante, d'un séparateur d'eau et contenant 4 litres de benzène, on verse 40 g de soude finement pulvérisée. On maintient l'ébullition de façon à entraîner les trace d'eau éventuelles, puis on ajoute 135 g (1 mole) d'acétanilide. L'avancement du déplacement d'équilibre est suivi par la quantité d'eau entraînée par le benzène. On récupère ainsi dans le séparateur d'eau 92 à 94% de la quantité théorique en 8 heures environ.

Le benzène est évaporé à 60°C/20 mm, puis à 60°C/0.5 mm.

Le spectre infrarouge de l'acétanilide sodé présente une bande intense caractéristique de la structure [N-C=O]- Na+ à 1563 cm-1. Il ne subsiste qu'un léger épaulement à 1665 cm-1 caractéristique du carbonyle libre de l'acétanilide. Il y a disparition de la bande NH à 3400 cm-1. On peut donc évaluer à moins de 5% la quantité d'acétanilide libre restant dans l'acétanilide sodé par cette méthode.

Mode opératoire: Stabilité du mélange réactionnel puis sa réactivité

Série a:

Une série de tubes contenant du lactame-12 et 1% molaire d'acétanilide sodé a été chauffé à 165°C. Le lactame-12 des échantillons a été extrait de la façon suivante: extraction de l'échantillon en Soxhlet pendant 2 heures à l'éthanol, suivie d'un étuvage pendant 16 heures à 150°C/0.3 mm

Le démarrage de la polymérisation n'a lieu qu'après 32 heures et son évolution est très lente.

2 tubes maintenus à 165°C pendant 64 heures ont été chauffés à 270°C. La polymérisation a eu lieu normalement pour conduire à un polyamide ayant une viscosité inhérente de 1.28.

Série b:

Le mélange réactionnel en utilisant le L12 est fondu à 160°C, maintenu à cette température avec différentes durées, puis la polymérisation se fait en augmentant la température à 270°C.

Réf. essais	visco.inh	GPC			CPG:	% molaire régulateur./naH par rapport à 100 mol Lactame
		Mw	Mn	Ip		
Essais réactivité (160°C puis 270°C)	dl/g	g/mol	g/mol		% L12 résiduel	
Acétanilide						
(1h)	1.18	25120	11260	2.25	0.19	1.1 / 1.1
(6h)	1.18	25230	10730	2.35	0.2	1.1 / 1.1
(22h45)	1.15	24510	11170	2.2	0.22	1.1 / 1.1
(48h)	1.11	23200	9175	2.55	0.25	1.1 / 1.1
EBS						
(30 min)	1.1	19200	9000	2.15	0.19	0.48/0.97
(6h)	1.08	17800	7700	2.3	0.16	0.57/1.1

Acétanilide: 1 fonctionnalité par mol

EBS = Éthylène-bis-stéaramide: 2 fonctionnalités par mol

Exemple 3:

Finalement, on va montrer la réactivité du mélange réactionnel après refroidissement à température ambiante.

a) Préparation du mélange réactionnel:

Dans un ballon de 250 ml 48 mg (2 mmol) de NaH et 593 mg (1 mmol) d'EBS (N,N'-éthylène-bis-stéaramide) sont solubilisés dans 50 g de lauryllactame à 160°C sous balayage d'azote. Après homogénéisation de la solution, le mélange réactionnel est refroidi sous balayage d'azote à température ambiante. Le mélange refroidi représente un produit homogène et cristallin, qui est stockable à température ambiante. Il est recommandé de stocker ce produit à l'abri de l'humidité.

b) Polymérisation du mélange réactionnel

Le mélange réactionnel cristallin est réchauffé à 160°C sous balayage d'azote puis versé dans un malaxeur Haake Rheocord qui est préchauffé à 270°. Le mélange est malaxé avec une vitesse d'agitation de 60 tours par minute (rpm). Après avoir atteint le maximum du couple (2 à 3 minutes), le polyamide est récupéré et refroidi (quenched) entre deux plaques métalliques. Le taux de L12 résiduel présent dans le polymère obtenu par chromatographie gas est de 2,1%, les masses moléculaires obtenus par GPC donnent une Mw de 34400 g/mol et une Mn de 16400 g/mol.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Procédé de polymérisation anionique d'un lactame, caractérisé en ce que:

a) on met en solution dans le lactame à l'état fondu (i) un catalyseur capable de former un lactamate et (ii) un régulateur choisi dans le groupe constitué par les amides de formule R_1-NH-CO-R_2 dans laquelle R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent chacun un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, R1 étant éventuellement substitué par un radical R_3-CO-NH- ou R_3-O- dans lequel R_3 désigne un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle,

a1) on refroidit la solution obtenue à l'étape (a) éventuellement jusqu'à l'état solide sous une forme pouvant être divisée,

a2) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) à une température inférieure à la température de polymérisation du lactame, ou

a3) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) et on le maintient à une température comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus, et

b) on introduit le produit obtenu à l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) dans un dispositif mélangeur, puis on le chauffe à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit obtenu à l'étape (a1) est sous forme solide.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on introduit en outre dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) du lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins un polymère

que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b).

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins un polymère que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b), soit dans le lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins une charge que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b).

7. Procédé selon la revendication 3 ou 5, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins une charge que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b), soit dans le lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la proportion de catalyseur dans le lactame à l'étape (b) est comprise entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de lactame.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la proportion de catalyseur dans le lactame à l'étape (b) est comprise entre 0,3 et 1,5 de lactame.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en que le lactame est le lauryllactame, la température de l'étape (a3) est comprise entre 155 et 180°C, et la température de l'étape (b) est comprise entre 200 et 350°C.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la température de l'étape (a3) est comprise entre 160 et 170°C, et la température de l'étape (b) est comprise entre 230 et 300°C.

12. Procédé de polymérisation anionique d'un lactame, caractérisé en ce que:

a) on met en solution dans le lactame à l'état fondu (i) un catalyseur capable de former un lactamate et (ii) un régulateur choisi dans le groupe constitué par les amides de formule R_1-NH-CO-R_2 dans laquelle R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent chacun un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, R_1 étant éventuellement substitué par un radical R_3-CO-NH- ou R_3-O- dans lequel R_3 désigne un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle,

a1) on refroidit la solution obtenue à l'étape (a) éventuellement jusqu'à l'état solide sous une forme pouvant être divisée,

a2) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) à une température inférieure à la température de polymérisation du lactame, ou

a3) on réchauffe éventuellement le produit obtenu à l'étape (a1) et on le maintient à une température comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus, et

b1) on introduit le produit obtenu à l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) dans un moule, puis on le chauffe à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on introduit en outre dans le moule de l'étape (b1) du lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur, ledit lactame fondu étant éventuellement mélangé en ligne avec le produit provenant de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) avant introduction dans le moule.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins un polymère

que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le moule de l'étape (b1).

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins un polymère que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le moule de l'étape (b1), dans le lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur, soit dans le mélange en ligne du produit provenant de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) et du lactame ne contenant ni catalyseur ni régulateur.

16. Procédé selon la revendication 12 ou 14, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins une charge que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a), soit dans le moule de l'étape (b1).

17. Procédé selon la revendication 13 ou 15, caractérisé en ce que la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'au moins une charge que l'on introduit soit dans la solution obtenue à l'étape (a) soit dans le moule de l'étape (b1), soit dans le lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur, soit dans le mélange en ligne du produit provenant de l'une quelconque des étapes (a1), (a2) ou (a3) et du lactame ne contenant ni catalyseur ni régulateur.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que la proportion de catalyseur dans le lactame à l'étape (b1) est comprise entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de lactame.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la proportion de catalyseur dans le lactame à l'étape (b1) est comprise entre 0,3 et 1,5.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que le lactame est le lauryllactame, la température de l'étape (a3) est comprise entre 155 et 180°C, et la température de l'étape (b1) est comprise entre 200 et 350°C.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la température de l'étape (a3) est comprise entre 160 et 170°C, et la température de l'étape (b1) est comprise entre 230 et 300°C.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe constitué par le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, et les alcoolates de métaux alcalins.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le catalyseur est le méthylate ou l'éthylate de sodium.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que le régulateur est choisi dans le groupe constitué par l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acétamide, le N-éthyl-acétamide, le n-méthyl-formamide, le (4-éthoxy-phényl)acétamide et les alkylènes bis amides.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le régulateur est l'éthylène-bis-stéaramide ou l'éthylène-bis-oléamide.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que le rapport du catalyseur sur le régulateur, en moles, est compris entre 0,5 et 2, le nombre de moles de régulateur étant exprimé en nombre de moles de groupements amides.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le rapport du catalyseur sur le régulateur, en moles, est compris entre 0,8 et 1,2.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que le catalyseur est remplacé en tout ou partie par un lactamate.

29. Lactame sous forme solide contenant (i) un catalyseur capable de former un lactamate et (ii) un régulateur choisi dans le groupe constitué par les amides de formule R_1-NH-CO-R_2 dans laquelle R_1 et R_2, identiques ou différents, désignent chacun un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle, R_1 étant éventuellement substitué par un radical R_3-CO-NH- ou R_3-O- dans lequel R_3 désigne un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle.

30. Lactame selon la revendication 29, caractérisé en ce que la forme solide est divisée.

31. Lactame selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que le catalyseur est remplacé en tout ou partie par un lactamate.