

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 736 645

②1 N° d'enregistrement national : **96 07985**

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 G 69/16, C 08 J 5/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.06.96.

③0 Priorité : 12.07.95 DE 19525319.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 17.01.97 Bulletin 97/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : HULS AKTIENGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT — DE.

⑦2 Inventeur(s) :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : HAMMOND.

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION DISCONTINUE DE POLYLAURINELACTAME.

⑤7 En particulier dans le cas des feuilles en polylaurinelactame préparé d'une manière discontinue, on est confronté à des problèmes de qualité quand le polylaurinelactame choisi comme produit de départ présente des grumeaux de gel.

Ce problème peut être supprimé si l'on place dans le réacteur un laurinelactame liquide à l'état fondu à température relativement basse, la température à laquelle a lieu l'ouverture du cycle étant ajustée par introduction d'une vapeur chaude à une température appropriée.

FR 2 736 645 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DISCONTINUE DE POLYLAURINELACTAME

L'invention concerne un procédé de préparation discontinue de polylaurinelactame à l'état fondu.

5 La préparation discontinue du polylaurinelactame est suffisamment connue (brevets DE N° 14 95 147 ; 14 95 149 ; 15 20 551 ; 19 07 032 ; 21 52 194). On y procède à une précondensation, avec décyclisation, du laurinelactame dans une première
10 étape, sous la pression de la vapeur d'eau dans des réacteurs résistants à la pression, à des températures du produit comprises entre 270 et 330°C, et, après détente de la pression de vapeur d'eau, à une polycondensation dans une deuxième étape.

Habituellement, la préparation discontinue du polylaurinelactame s'effectue dans des réacteurs sous pression à chemise
15 chauffante. Le laurinelactame y est, à l'aide de la chemise chauffante, chauffé à une température suffisamment élevée pour arriver à une rupture du noyau et à une précondensation. Pour amener suffisamment vite le produit de départ à la température nécessaire, on a besoin de températures de la chemise chauffante allant jusqu'à 360°C. De ce fait, le produit, dans une
20 zone de paroi, subit une très forte contrainte thermique, de sorte que l'on trouve finalement dans le polylaurinelactame une certaine quantité de grumeaux de gel, qui influe d'une manière indésirable sur la qualité du produit. Lors de la production,
25 la contrainte thermique est d'autant plus grande que la quantité de produit traitée est plus grande, qu'est plus haute la température de la chemise chauffante et que dure plus longtemps la contrainte thermique.

L'invention vise à mettre au point un procédé qui évite la
30 contrainte thermique et de ce fait conduit à un polylaurinelactame à faible teneur en grumeaux de gel.

Ce but est atteint par le fait que dans une première
étape, on place du laurinelactame anhydre, liquide à l'état fondu, à une température allant jusqu'à 280°C, dans un réacteur
35 résistant à la pression, chauffé par chauffage externe jusqu'à

un maximum de 290°C, puis on introduit dans le laurinelactame de la vapeur d'eau à une température comprise entre 170 et 280°C et sous une pression comprise entre 8 et 64 bar, jusqu'à ce que le laurinelactame soit, sous pression, chauffé à des températures comprises entre 280 et 290°C, puis on procède à une précondensation avec ouverture du cycle, et, après détente de la pression, et d'une manière connue, à une polycondensation.

Le procédé selon l'invention convient en premier lieu à la préparation d'homopolylaurinelactame. Cependant, on peut remplacer jusqu'à 10 % en poids et de préférence jusqu'à 5 % en poids du laurinelactame par d'autres monomères polycondensables.

Comme autres monomères polycondensables, on peut envisager par exemple le caprolactame, l'acide ω -aminoundécanoïque, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide subérique, l'acide dodécanedioïque, l'hexaméthylènediamine, la méthylpentaméthylènediamine et/ou la décanediamine.

Pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention, on place dans un réacteur résistant à la pression un laurinelactame anhydre, liquide à l'état fondu, à une température allant jusqu'à 280°C, de préférence à une température comprise entre 160 et 270°C. Pour élever maintenant la température à la température nécessaire de réaction, qui est de 280 à 290°C, on introduit de la vapeur d'eau dans la masse fondue. La vapeur d'eau présente une température comprise entre 170 et 280°C, de préférence entre 200 et 250°C, et une pression comprise entre 8 et 64 bar, de préférence de 15 à 40 bar. La quantité de vapeur d'eau est déterminée, en fonction de la température et de la pression, de façon que la masse fondue atteigne la température nécessaire, et on introduit simultanément une quantité d'eau suffisante pour arriver à une ouverture suffisamment rapide du cycle. L'ajustement des paramètres nécessaires entre dans le cadre des connaissances de l'homme de métier et peut être déterminé habituellement sans essais additionnels. La vapeur

d'eau peut être introduite dans la masse fondue par exemple à l'aide d'un tuyau plongeur, ou directement par en-dessous.

La réaction de polycondensation qui se déroule après une ouverture préalable du cycle est suffisamment connue et ne fait pas l'objet de l'invention. La réaction peut être mise en oeuvre en présence de régulateurs et de catalyseurs, mais leur présence n'est pas obligatoire. À propos du produit et de sa préparation, il est fait référence par exemple à Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ème édition, vol. 18, Wiley & Sons (1982), p. 328 et 435.

Les produits obtenus selon l'invention ont en règle générale une viscosité relative en solution (η_{rel}) comprise entre 1,9 et 2,7.

Le polylaurinelactame obtenu peut être mis en oeuvre d'une manière connue pour donner des produits moulés et des revêtements. Il convient en particulier à la préparation de feuilles, que l'on obtient avec une qualité étonnamment élevée, car elles ne présentent pour ainsi dire aucun grumeau de gel (oeils-de-poisson).

Les paramètres cités sont déterminés à l'aide des méthodes de mesure ci-après.

La détermination de la viscosité relative en solution (η_{rel}) du polylaurinelactame s'effectue par utilisation d'une solution à 0,5 % dans le m-crésol à 25°C (DIN 53 727/ISO 307).

Les essais n'entrant pas dans le cadre de l'invention sont marqués d'une lettre.

L'invention sera mieux comprise en regard des Exemples ci-après.

Exemples

Tous les essais sont effectués dans un réacteur sous pression avec chemise chauffante sur la moitié inférieure ; la moitié supérieure du réacteur n'est pas chauffée. Le réacteur a un volume de 20 m³. Il est muni d'un agitateur hélicoïdal et d'un dispositif de mesure du couple, qui permet d'interrompre la polymérisation quand on a atteint la viscosité souhaitée. Par

ailleurs, il comporte dans sa zone inférieure un robinet pour introduire de la vapeur.

Une moitié des masses fondues de polylaurinelactame obtenues est toujours évacuée sans filtration de la masse fondue, et l'autre toujours après une filtration de la masse fondue, puis elles sont granulées. La première moitié du granulé séché est mise en oeuvre pour donner des feuilles soufflées de 20 μm d'épaisseur. La note de grumeau de gel est évaluée subjectivement. La deuxième moitié de chaque partie est soumise à une filtration de la masse fondue sur des filtres plissés de 25 μm , pour évaluer d'une manière objective les grumeaux de gel, à l'aide des valeurs de la pression mesurées au-dessus du filtre. Lors de chaque essai, on utilise un nouveau filtre après production d'environ 5 tonnes de masse fondue.

Les résultats sont repris sur le Tableau 1.

Essai 1

En environ 1 heure, on place dans le réacteur 10 t d'une masse fondue de laurinelactame anhydre, par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur, qui la chauffe de 170 à 270°C. La température de la chemise chauffante du réacteur est ajustée à 285°C. Puis on introduit par en-dessous en 45 minutes dans la masse fondue environ 450 kg de vapeur d'eau ($T = 250^\circ\text{C}$). La pression de la phase gazeuse augmente alors jusqu'à 18 bar, et la température de la masse fondue augmente à 290°C. L'ouverture du cycle et la précondensation durent 5 heures, sous la pression qui s'établit (18-22 bar). On détend la surpression, puis on soumet à une polycondensation le contenu du réacteur en faisant passer par-dessus de l'azote jusqu'à ce que l'agitateur ait un couple correspondant à une viscosité relative en solution η_{rel} de 2,00.

Avec une pompe à engrenage, et à un débit constant de 1,25 t/h, on décharge d'abord sans filtre 5 t de la masse fondue de polylaurinelactame obtenue, qui est à 280°C ; on en filtre encore 5 t sur un tamis plissé de 25 μm . On détermine la pression initiale et l'augmentation moyenne de pression par heure au-

dessus du filtre. Les boudins sont refroidis à l'eau et granulés. À partir du granulé séché de la première moitié de la masse réactionnelle, on fabrique des feuilles soufflées et on les évalue.

5 Essai 2

On place dans le réacteur en environ 1 heure 10 t d'une masse fondue de laurinelactame anhydre par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur qui la chauffe de 165 à 265°C. Après addition de 15 kg d'acide adipique, on ajuste à 275°C la température de la chemise chauffante du réacteur. Puis on introduit dans la masse fondue, par en-dessous et en 55 minutes, environ 430 kg de vapeur d'eau ($T = 250^{\circ}\text{C}$). La pression de la phase gazeuse s'élève alors à 18 bar, et la température de la masse fondue s'élève à 280°C. L'ouverture du cycle et la condensation durent 5 heures à la pression qui s'établit (18-21 bar). On détend la surpression, puis on soumet à une polycondensation le contenu du réacteur en faisant passer par-dessus de l'azote jusqu'à ce que l'agitateur ait un couple correspondant à une viscosité relative en solution η_{rel} de 2,00.

20 Avec une pompe à engrenage, et à un débit constant de 1,25 t/h, on décharge d'abord sans filtre 5 t de la masse fondue de polylaurinelactame obtenue, qui est à 272°C ; on en filtre encore 5 t sur un tamis plissé de 25 μm . On détermine la pression initiale et l'augmentation moyenne de pression par heure au-dessus du filtre. Les boudins sont refroidis à l'eau et granulés. À partir du granulé séché de la première moitié de la masse réactionnelle, on fabrique des feuilles soufflées et on les évalue.

Essai 3

30 On place dans le réacteur 10 t d'une masse fondue de laurinelactame anhydre à 180°C. Après addition de 15 kg d'acide adipique et de 500 g d'acide phosphorique, on ajuste à 280°C la température de la chemise chauffante du réacteur, et on chauffe le contenu en 6 heures à 265°C. Puis, par en-dessous et en 1 heure, on introduit dans la masse fondue environ 425 kg de va-

peur d'eau ($T = 250^{\circ}\text{C}$). La pression de la phase gazeuse s'élève alors à 18 bar, et la température de la masse fondue s'élève à 280°C . L'ouverture du cycle et la condensation durent 4 heures à la pression qui s'établit (18-22 bar). On détend la surpression, puis on soumet à une polycondensation le contenu du réacteur en faisant passer par-dessus de l'azote jusqu'à ce que l'agitateur ait un couple correspondant à une viscosité relative en solution η_{rel} de 2,00.

Avec une pompe à engrenage, et à un débit constant de 1,25 t/h, on décharge d'abord sans filtre 5 t de la masse fondue de polylaurinelactame obtenue, qui est à 276°C ; on en filtre encore 5 t sur un tamis plissé de $25\ \mu\text{m}$. On détermine la pression initiale et l'augmentation moyenne de pression par heure au-dessus du filtre. Les boudins sont refroidis à l'eau et granulés. À partir du granulé séché de la première moitié de la masse réactionnelle, on fabrique des feuilles soufflées et on les évalue.

Essai A

On introduit dans le réacteur 10 t d'une masse fondue de laurinelactame à 170°C et 450 kg d'eau. On ajuste une température de 320°C à la chemise chauffante du réacteur. En 5 heures, la masse fondue s'échauffe à 290°C , et la pression en phase gazeuse s'élève à 18 bar. Puis on ajuste à 285°C la température de la chemise chauffante et on procède à une précondensation pendant 5 heures à la pression qui s'établit (18-22 bar). La suite du mode opératoire correspond à celui de l'Essai 1.

Essai B

On place dans le réacteur 10 t d'une masse fondue de laurinelactame à 165°C , 15 kg d'acide adipique et 430 kg d'eau. On ajuste à la chemise chauffante du réacteur une température de 310°C . En 5,5 heures, la masse fondue s'échauffe à 280°C , et la pression de la phase gazeuse s'élève à 18 bar. Puis on ajuste à 275°C la température de la chemise chauffante, et on procède à une précondensation pendant 5 heures à la pression qui s'éta-

blit (18-21 bar). La suite du mode opératoire correspond à celui de l'Essai 2.

Essai C

On place dans le réacteur 10 t d'une masse fondue de laurinelactame chaud à 180°C, 15 kg d'acide adipique, 500 g
5 d'acide phosphorique et 425 kg d'eau. A la chemise chauffante du réacteur, on ajuste une température de 310°C. En 5 heures, la masse fondue s'échauffe à 280°C, et la pression de la phase gazeuse s'élève à 18 bar. Puis on ajuste à 280°C la température
10 de la chemise chauffante et on procède à une polycondensation pendant 4 heures à la pression qui s'établit (18-21 bar). La suite du mode opératoire correspond à celui de l'Essai 3.

Tableau 1

Essai	Phase d'échauffement Température du réacteur (°C)	Temps de séjour dans le réacteur (h)	Température de la masse fondue à la fin de la polycondensation (°C)	Note de grumeaux de gel dans la feuille soufflée*	Pression au-dessus du filtre au début de la filtration (bar)	Augmentation moyenne (bar/h)
1	285	1h+45min	280	1-2	62	0,4
2	275	1h+55min	272	1-2	72	0,3
3	280	6h + 1h	276	1-2	67	0,6
A	320	5 h	280	3-4	65	4,2
B	310	5,5 h	272	3	75	3,1
C	310	5 h	276	3	69	3,8

*

Note 1 : pas de grumeaux

Note 2 : très petits grumeaux

Note 3 : grumeaux plus gros

Note 4 : grumeaux plus gros et protubérances

Revendications

1. Procédé de préparation discontinue de polylaurine-
lactame à l'état fondu, caractérisé en ce que,
5 dans une première étape, on place du laurinelactame anhydre,
liquide à l'état fondu, à une température allant jusqu'à 280°C,
dans un réacteur résistant à la pression, chauffé par chauffage
externe jusqu'à un maximum de 290°C, puis on introduit dans le
laurinelactame de la vapeur d'eau à une température comprise
10 entre 170 et 280°C et sous une pression comprise entre 8 et 64
bar, jusqu'à ce que le laurinelactame soit, sous pression,
chauffé à des températures comprises entre 280 et 290°C, puis
on procède à une précondensation avec ouverture du cycle, et,
après détente de la pression, on procède d'une manière connue à
15 une polycondensation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
le laurinelactame est mis en place à une température comprise
entre 160 et 270°C.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en
20 ce que la vapeur introduite a une température comprise entre
200 et 250°C.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en
ce que la vapeur introduite l'est sous une pression de 15 à 40
bar.
- 25 5. Utilisation du polylaurinelactame obtenu selon les re-
vendications 1 à 4 pour préparer des feuilles.