

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 18270**

(54) Procédé de préparation du polydodécanamide et de copolymères dérivés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 G 69/16; B 29 F 1/00, 3/00.

(22) Date de dépôt..... 21 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : DOBROKHOTOVA Marina Konstantinovna, EVSEEV Vladimir Alexandrovich,  
ARTSIS Evgeny Solomonovich, ENENSHTein Gennady Abovich, CHEBURASHKO  
Boris Pavlovich, PLATOSHKINA Maria Georgievna, NEFEDOV Vladimir Petrovich  
et VALYSHKINA Ljudmila Ivanovna, résidant en URSS.

(72) Invention de : M. K. Dobrokhotova, V. A. Evseev, E. S. Artsis, G. A. Enenshtein, B. P.  
Cheburashko, M. G. Platoshkina, V. P. Nefedov et L. I. Valyshkina.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,  
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

\* 1

L'invention concerne la préparation de matières plastiques, et plus précisément, un procédé de préparation du polydodécanamide (du polyamide 12) et des copolymères dérivés.

5 Les polymères obtenus par le procédé revendiqué trouveront de larges applications dans la fabrication, par injection ou par extrusion d'articles variés qui sont utilisés dans l'industrie automobile, dans l'instrumentation, en électrotechnique, dans les techniques aéronautiques, 10 en médecine, dans les sports, etc.

On connaît à l'heure actuelle des procédés de préparation du polyamide 12 dans lesquels on effectue la polymérisation de l' $\omega$ -dodécalactame à une température de 180 à 330°C en présence de catalyseurs et de régulateurs 15 de masse moléculaire variés (brevet français N° 1 401 842, classe CO8g, 1965 ; brevet français N° 2 262 680, classe CO8 g, 1975 ; brevet français N° 1 495 816, classe CO8 g, 1967 ; demande de brevet en Grande-Bretagne N° 1 345 567, classe CO8 g 20/18, 1974 ; brevet des Etats-Unis 20 N° 3 799 899, classe 260-78, 1974 ; certificat d'auteur de l'URSS N° 614 120, classe CO8 G, 69/16. Bulletin Otkrytiya, Izobreteniya, Promychlennye obraztsy, Tovarnyye znaki, N° 25, 1978 ; demande de brevet en Grande-Bretagne N° 1 402 567, classe CO8 G 68/18, 1975).

25 On sait que dans la synthèse des polyamides, en particulier du polycaproamide (polyamide 6) on attache une grande importance à la filtration du bain de fusion du monomère afin de le débarrasser des agents polluants (H. Klare, E. Fritzsche, V. Gröbe, "Les fibres synthétiques de polyamides". Ed. "Mir", Moscou, 1966, p. 101, traduit de l'édition allemande ; H. Klare unter Mitarb. von E. Fritzsche und V. Gröbe. Synthetische Fasern aus Polyamiden. Akademie Verlag-Berlin. 1963 et G. Kudriavtsev, M. Nosov, A. Volokhina, "Les fibres de polyamides". Ed. 30 "Khimiya" Moscou, 1976, p. 81). On a recommandé divers dispositifs et tissus de filtration (K. Fischman, 35

N. Khrusin. La fabrication de la fibre capron. Ed. "Khimiya", Moscou, 1976, p. 48 ; L. Wolf, B. Khaïtin. La fabrication du polyamide caproïque Ed. "Khimiya", Moscou, 1977, pp. 68 et 81). On cite dans la littérature des  
5 exemples d'utilisation de fibres déchiquetées de polyamide à titre de matière auxiliaire pour former par dépôt alluvionnaire un lit de filtration (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 880 754, classe 210-75, 1975 ; brevet de la RFA N° 2 111 855, classe B01 D 39/04, 1976). Pourtant  
10 ces matières qui conviennent à la filtration des bains de fusion de caprolactame (température 100 à 120°C) ne conviennent pas à la filtration du bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame étant donné la nécessité de la mise en oeuvre d'une température beaucoup plus élevée. On  
15 connaît largement dans la littérature des matières filtrantes résistant à une température de 200 à 250°C.

En particulier aux températures considérées il est possible de mettre en oeuvre une paroi filtrante en zéolite (brevet du Japon N° 49-43 198, classe 72 C 340.1, 1974).  
20 Toutefois la technologie de fabrication de la paroi est très compliquée et exige la mise en oeuvre d'un équipement encombrant pour sa fabrication et ses applications. Les mêmes inconvénients sont propres aux filtres à base de cermets (demande de brevet en Grande-Bretagne N° 1 313 795,  
25 classe B01 D 39/10, 1973 ; brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 746 642, classe 210-446, 1974 ; brevet français N° 2 252 865, classe B01 D 39/06, 1975) et aux blocs de filtration en toiles métalliques (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 679 057, classe 210-223, 1972). En outre  
30 pour la fabrication des filtres à base de cermets on consomme jusqu'à 30 - 40 % d'éléments d'addition ce qui conduit à une élévation considérable du prix de revient de la matière filtrante. On connaît un procédé de préparation du polyamide qui consiste en ce qui suit.  
35 On introduit un mélange des réactifs de départ tels qu'un bain de fusion de dodécalactame, de l'eau, le

catalyseur et un régulateur de masse moléculaire, par un dispositif de dosage, dans un réacteur à la température est de 270 à 320°C et sous une pression de 60 à 120 x 105. Pa, on réalise le premier stade de polymérisation. Le  
5 mélange ayant partiellement réagi est envoyé dans un dispositif de prélèvement de vapeur où se déroule l'évaporation de l'eau qui se dégage et sort du cycle sous forme de vapeur.

Ensuite on diminue la pression sur bain de fusion  
10 jusqu'à une valeur encore plus basse et il arrive dans un second réacteur au stade de la polymérisation où il y a une nouvelle augmentation de la masse moléculaire et où l'eau résiduelle est chassée par distillation sous vide. On décharge le polymère fini du second réacteur (certificat  
15 d'auteur de l'URSS N° 614 120, classe C08 G 69/16).

Le procédé considéré est caractérisé en ce qu'au cours de la fusion et de l'accumulation d'une partie du bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame de départ, avant son dosage dans le réacteur il y a un contact inévitable de  
20 l' $\omega$ -dodécalactame avec l'oxygène malgré les mesures de précaution que l'on prend. C'est ainsi que l'on effectue l'étanchéité du matériel, le balayage permanent du circuit et le maintien dans ledit circuit d'une pression exédentaire d'azote contenant moins de 0,001% d'oxygène. Grâce  
25 au contact avec l'oxygène résiduel à une température de 180 à 250°C une partie de l' $\omega$ -dodécalactame est oxydée en formant une substance qui en participant à la polymérisation pollue le polymère fini par sa présence sous forme d'inclusions noires très fines qui détériorent les caractéristiques physico-chimiques de la matière.  
30

C'est ainsi qu'avant la polymérisation la proportion des impuretés dans le bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame est d'environ 103 g/t de monomère.

Pour débarasser le polymère des impuretés il importe de le soumettre à un triage à la main, ce qui entraîne  
35 une augmentation des pertes en produit et un supplément

de travail.

On s'est donc proposé de résoudre le problème suivant : créer un procédé de préparation du polydodécanamide ou de ses dérivés copolymères par introduction  
5 d'opérations technologiques complémentaires qui permette d'accroître le rendement en produit final tout en améliorant simultanément ses caractéristiques physico-chimiques. La solution de ce problème consiste dans un procédé de préparation du polydodécanamide ou de ses dérivés  
10 copolymères comprenant une fusion de l' $\omega$ -dodécalactame ou de son mélange avec des monomères amidogènes, avec polymérisation subséquente du bain de fusion obtenu à une température de 180 à 320°C en présence d'un catalyseur et d'un régulateur de masse moléculaire procédé dans le-  
15 quel suivant l'invention on réalise avant la polymérisation, une filtration du bain de fusion obtenu à travers un lit qui est constitué par des particules solides oxydées de l' $\omega$ -dodécalactame ayant une teneur en oxygène de 10 à 24 % en masse.

20 Le procédé revendiqué permet d'augmenter le rendement en polydodécanamide ou en ses copolymères dérivés tout en augmentant ses caractéristiques de résistance et élastiques. Le procédé revendiqué est réalisé de la manière suivante. On place dans un appareil de l' $\omega$ -dodécalactame cristallin et on le fait fondre dans un courant  
25 d'azote à une température de 180 à 240°C. On filtre ensuite le bain de fusion obtenu à travers un lit constitué par des particules solides oxydées de l' $\omega$ -dodécalactame ayant une teneur en oxygène de 10 à 24 % en masse. On  
30 envoie le bain de fusion purifié de monomères dans un réacteur où a lieu sa polymérisation à une température de 180 à 320°C en présence de catalyseurs et de régulateurs de masse moléculaire.

On peut effectuer la polymérisation par un procédé  
35 d'hydrolyse anionique ou cationique en continu ou en discontinu.

En outre pour obtenir des compositions variées à base du polydodécanamide il est possible, au cours de la polymérisation, d'introduire dans le mélange réactionnel des charges connues comme le talc, des fibres de verre, du dioxyde de titane, de l'alumine, du graphite, etc.

On décharge le bain de fusion de polymère du réacteur sous forme d'un jet continu que l'on refroidit à l'eau et que l'on fractionne en granules. La préparation de copolymères à base de polydodécanamide est réalisée de manière analogue.

Dans le procédé revendiqué le lit de filtration est de l' $\omega$ -dodécalactame soumis à un traitement thermique à une température de 100 à 250°C en présence d'oxygène.

Après un tel traitement l' $\omega$ -dodécalactame passe sous une forme oxydée. Son point de fusion est alors sensiblement augmenté (il dépasse 330°C). La composition granulométrique des particules solides change, et elles perdent leur aptitude à se dissoudre dans des solvants standards. Le produit modifié ainsi obtenu se compose, comme l'ont prouvé des observations visuelles au microscope, de particules ayant des formes irrégulières ressemblant à des aiguilles et à des fers à cheval de coloration foncée, dont la partie allongée a des dimensions de 1 à 10 microns. Un lit de ces particules n'oppose qu'une résistance réduite au passage (à travers ce dernier) du bain de fusion et présente une aptitude améliorée à la rétention des impuretés qui se forment au sein du bain de fusion de monomères.

Pour préparer le lit de filtration il est possible d'utiliser des dispositifs connus, notamment un appareil à agitateur, un appareil à barbotter, etc ; où l'on place l' $\omega$ -dodécalactame, en le faisant fondre ensuite à une température de 153 à 250°C et on traite à l'air ou bien par un mélange d'oxygène et d'azote jusqu'à l'obtention de la suspension requise de l' $\omega$ -dodécalactame oxygéné dans un bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame. On dirige

la suspension ainsi obtenue dans un filtre réchauffé pour la formation par dépôt alluvionnaire d'un lit de filtration.

Pour préparer un lit de filtration il est possible d'utiliser de l' $\omega$ -dodécalactame cristallin que l'on traite à une température de 100 à 153°C par un mélange d'oxygène et d'azote, ensuite on le fait fondre et on envoie la suspension dans un filtre au cours de la formation par dépôt alluvionnaire d'un lit de filtration.

Le lit de filtration obtenu suivant le procédé de l'invention présente un point de fusion élevé (supérieur à 330°C) et a de bonnes caractéristiques filtrantes ce qui permet d'obtenir un degré de purification élevé du bain de fusion des monomères et de réaliser la synthèse du polymère exempt d'impuretés qui risquent d'en détériorer les caractéristiques. En outre, la filtration préalable avec mise en oeuvre du lit revendiqué, réduit l'importance des opérations manuelles pour le triage du polymère granulé et le nettoyage du matériel, tout en garantissant la formation d'un jet continu lors du déchargement du bain de fusion hors du réacteur.

A titre de comparaison le tableau 1 cite les indices qui caractérisent le procédé revendiqué ainsi que le procédé connu suivant le certificat d'auteur de l'URSS N° 614 120.

Tableau 1

|    | Indices  | Procédé<br>revendiqué | Procédé<br>connu |
|----|--|-----------------------|------------------|
| 30 | 1. Coefficient de consommation de l' $\omega$ -dodécalactame par tonne de polymère | 1,010                 | 1,030            |
| 35 | 2. Nombre d'arrêts prévus pour le nettoyage du matériel, par an                    | 1                     | 4                |

Suite Tableau 1

| Indices  | Procédé<br>revendiqué | Procédé<br>connu |
|--|-----------------------|------------------|
| 5<br>3. Quantité d'impuretés<br>séparées du bain de<br>fusion de l' $\omega$ -dodéca-<br>lactame avant la poly-<br>mérisation, g/t de<br>produit | 103                   | -                |

10 Comme il résulte des résultats réunis dans le tableau 1, le procédé revendiqué permet d'améliorer la pureté du polyamide 12, d'en augmenter le rendement et de perfectionner son procédé technologique de préparation  
15 et notamment de réduire sensiblement les opérations laborieuses liées au triage des produits finis, au nettoyage du réacteur et des filières, de réduire la quantité de main d'oeuvre et d'accroître la productivité de l'unité.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description de plusieurs exemples de réalisation qui suivent.

#### Exemple 1.

On place dans un appareil d'une capacité de 80 litres muni d'un réchauffage électrique de l' $\omega$ -dodéca-  
25 lactame cristallin et on le fait fondre. On envoie ensuite de l'air à une température de 180°C, l'agitateur étant en marche. On dirige la suspension formée de l' $\omega$ -dodécalactame oxydé dans le bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame à travers un second appareil réchauffé d'une capacité de  
30 4 l dans lequel on a eu soin de monter une toile métallique inoxydable d'une surface de 0,05 m<sup>2</sup> fixée sur un cylindre perforé. Pendant 5 heures on forme par dépôt alluvionnaire sur cette toile métallique un lit de filtration à teneur en oxygène de 24,0 % en masse.

35 On filtre à travers le lit de filtration une partie de bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame dirigé dans le réacteur à raison de 45 kg. On place dans le



réacteur 1,6 kg d'eau distillée, 0,08 kg d'acide ortho-phosphorique, 0,13 kg d'acide adipique et la polymérisation se déroule à une température de 280°C. La polymérisation terminée on décante en continu le bain de fusion du polymère à travers une filière, on le refroidit dans un bain jusqu'à une température de 30°C et on procède à sa granulation.

Le tableau 2 contient les valeurs comparées des caractéristiques physico-mécaniques des échantillons de polyamide 12 obtenus suivant l'exemple 1 et le certificat d'auteur N° 614 120.

Tableau 2

| 15 | Désignations des indices   | Suivant le certificat d'auteur de l'URSS N° 614 120 | Suivant l'exemple 1 |
|----|--|---|---------------------|
|    |  |   |                     |
| 20 | 1. Viscosité, $\text{cm}^3/\text{g}$ spécifique d'une solution à 0,5% de polymère dans le crésol                           | 132   | 136                 |
|    | 2. Point de fusion, °C   | 179   | 179                 |
| 25 | 3. Contrainte de rupture à la traction, minimale $\text{kgf}/\text{cm}^2$  | 509   | 564                 |
|    | 4. Contrainte de flexion pour une flèche égale à 1,5 fois l'épaisseur de l'échantillon, minimale, $\text{kgf}/\text{cm}^2$ | 390   | 450                 |
| 30 | 5. Résistance au choc d'un échantillon entaillé à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , $\text{kgf.cm}/\text{cm}^2$                   | 4,5   | 6,8                 |
|    | 6. Allongement relatif, %  | 238   | 284                 |

| 5 | Désignation des indices | Suivant le                               | Suivant l'exemple |
|---|-------------------------|--|-------------------|
|   |                         | certificat d'auteur de l'URSS N° 614 120 | 1                 |

|    |  |    |    |
|----|--|----|----|
| 10 | 7. Point de ramollissement sous une contrainte de flexion de 18,5 kgf/cm <sup>2</sup> , °C | 43 | 45 |
|----|--|----|----|

## Exemple 2.

On place dans un appareil d'une capacité de 80 l muni de réchauffage électrique de l'ω-dodécalactame cristallin et on le fait fondre. Ensuite, à la température de 200°C, l'agitateur étant en marche, on introduit un mélange d'oxygène et d'azote contenant 1 % en volume d'oxygène. On dirige la suspension formée de l'ω-dodécalactame oxydé dans de l'ω-dodécalactame fondu dans un autre appareil réchauffé d'une capacité de 4 litres où l'on eu soin d'installer une toile métallique inoxydable d'une surface de 0,05 m<sup>2</sup> fixée sur un cylindre perforé. Pendant 5 heures on forme par dépôt alluvionnaire sur la toile un lit de filtration ayant une teneur élémentaire en oxygène de 15,6 % en masse.

Ensuite on filtre à travers le lit de filtration une partie du bain de fusion de l'ω-dodécalactame que l'on dirige dans un réacteur de polymérisation à raison de 37 kg. On place ensuite dans le réacteur du talc à titre de charge, à raison de 3,7 kg, le catalyseur à savoir l'acide orthophosphorique à raison de 0,18 kg et de l'eau distillée à raison de 1,6 kg.

On effectue la polymérisation à une température de 300°C. La polymérisation terminée, on fait passer en continu le bain de fusion à travers une filière, on le

refroidit dans un bain jusqu'à une température de 60 à 80°C et on le met sous forme de granules. On donnera au tableau 3 ci-après les valeurs des indices physico-chimiques du polyamide 12 chargé au talc.

5

Tableau 3

| Désignations des indices  |     |
|---|-----|
| 1. Viscosité, $\text{cm}^3/\text{g}$  | 152 |
| 10 spécifique d'une solution à 0,5 % de polymère dans le crésol                   |     |
| 2. Point de fusion, °C  | 179 |
| 3. Résistance au choc d'un  | 5,5 |
| 15 échantillon entaillé à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , $\text{kgf. cm/cm}^2$        |     |
| 4. Contrainte de flexion en présence d'une flèche égale à 1,5 fois l'épaisseur de | 540 |
| 20 l'échantillon, minimale, $\text{kgf/cm}^2$                                     |     |

## Exemple 3.

On place dans un appareil de 80 l de capacité muni de réchauffage électrique de l' $\omega$ -dodécalactame cristal-  
 25 lin et on le fait fondre. Ensuite, à une température de 240°C, l'agitateur étant en marche, on introduit un mélange d'oxygène et d'azote contenant 0,1 % en volume d'oxygène. On dirige la suspension formée de l' $\omega$ -dodécalactame oxydé dans de l' $\omega$ -dodécalactame fondu vers  
 30 un filtre réchauffé d'une capacité de 4 l dans lequel on a fixé une toile métallique inoxydable d'une surface de  $0,05 \text{ m}^2$  rapportée à un cylindre perforé. Pendant 5 heures le lit de filtration est lixivié sur la toile, le lit ayant une teneur en oxygène de 10 % en masse.  
 35 Ensuite on fait passer à travers le filtre une partie de bain de fusion de l' $\omega$ -dodécalactame envoyé

- vers un réacteur de polymérisation à raison de 15 kg. On y place également 15 kg de l' $\epsilon$ -caprolactame, 15 kg d'adipate d'hexaméthylènediammonium, 1,6 kg d'eau distillée, 0,09 kg d'acide orthophosphorique, et la polymérisation
- 5 se déroule à une température de 260°C. La polymérisation terminée, on fait passer en continu le bain de fusion du polymère à travers une filière, on le refroidit dans un bain jusqu'à une température de 30 à 50°C et on le granule. Le polyamide 12 a les caractéristiques suivantes :
- 10 de viscosité spécifique 120 ml/g, point de fusion 133°C, contrainte de rupture en traction 390 kgf/cm<sup>2</sup>, allongement relatif à la rupture 378 %.

Exemple 4.

- On prépare le lit de filtration suivant l'exemple
- 15 1. On fait ensuite passer à travers ce dernier une partie de bain de fusion de l' $\epsilon$ -dodécalactame que l'on dirige sur un réacteur de polymérisation à raison de 7,75 kg à une température de 180°C. On y place également un catalyseur tel que le sel sodique de caprolactame préparé
- 20 préalablement dans la proportion de 0,25 kg de caprolactame pour 0,0048 kg de sodium métallique et on met en marche l'agitateur. Ensuite on verse le bain de fusion du mélange préparé dans un moule préalablement porté jusqu'à une température de 180°C dans un four, on ajoute 0,0032 kg
- 25 d'un amorceur tel que l'acétylcaprolactame et on conduit la polymérisation à une température de 180°C.

- On refroidit ensuite lentement le moule et on extrait le polymère sous forme de bloc. Le polyamide obtenu a les caractéristiques suivantes : point de fusion
- 30 177°C, limite en traction 530 kgf/cm<sup>2</sup>, allongement relatif à la rupture 169 % ; contrainte de flexion 520 kgf/cm<sup>2</sup>.

## REVENDICATION

Procédé de préparation du polydodécanamide et de copolymères dérivés comprenant une fusion de l' $\omega$ -dodécalactame ou de son mélange avec des monomères amidogènes, avec polymérisation subséquente du bain de fusion obtenu

5 à une température de 180 à 320°C en présence d'un catalyseur et d'un régulateur de masse moléculaire, caractérisé en ce que, avant d'effectuer la polymérisation, on effectue une filtration dudit bain de fusion à travers un lit constitué par des particules oxydées de l' $\omega$ -dodé-

10 calactame ayant une teneur en oxygène de 10 à 24 % en masse.