



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009255A3

NUMERO DE DEPOT : 09500324

Classif. Internat. : C08G

Date de délivrance le : 07 Janvier 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 07 Avril 1995 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE PERFECTIONNE POUR LA FABRICATION EN CONTINU DE POLY-
-CAPROLACTONES.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs.

Bruxelles, le 07 Janvier 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

BAD ORIGINAL

Procédé perfectionné pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones.

La présente invention concerne un procédé perfectionné pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones. Elle concerne plus particulièrement un procédé pour la polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue dans une extrudeuse (c'est-à-dire par extrusion réactive d' ϵ -caprolactone).

Dans la demande de brevet EP-A- 0 626 405 au nom de SOLVAY, on divulgue un procédé pour la fabrication de poly- ϵ -caprolactones par polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue dans une extrudeuse à l'intervention d'alkoxydes d'aluminium choisis, de préférence, parmi les trialkoxydes d'aluminium de formule générale Al(OR)_3 dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 6 atomes de carbone tels que et de préférence le tri-isopropoxyde d'aluminium et le tri-sec butoxyde d'aluminium. Les trialkoxydes d'aluminium décrits dans l'art antérieur permettent la fabrication à façon de poly- ϵ -caprolactones de masses moléculaires variables, y compris de masses moléculaires très élevées, et approximativement préétablies en adaptant les débits d'alimentation de l'extrudeuse en ϵ -caprolactone et en amorceur. Toutefois, bon nombre des alkoxydes préférés de l'art antérieur se présentent à l'état de solide ou de liquide très visqueux à température ambiante, de sorte qu'ils doivent être dilués pour permettre leur mise en oeuvre. C'est notamment le cas du tri-isopropoxyde et du tri-sec butoxyde d'aluminium.

La dilution des amorceurs dans un solvant organique tel que l'heptane, suivie éventuellement d'une filtration, permet d'obtenir une solution facile à mettre en oeuvre. Diluer l'amorceur est également nécessaire pour obtenir une meilleure précision dans son dosage en vue de la fabrication de poly- ϵ -caprolactones de masses moléculaires préétablies. Cette dilution présente toutefois de nombreux inconvénients. Ainsi, il s'est maintenant avéré indispensable de soumettre l'amorceur dissous dans le solvant et l' ϵ -caprolactone à un prémélange intense sous agitation vigoureuse en vue de garantir la dispersion rapide et uniforme de l'amorceur dans le monomère indispensable à une polymérisation homogène. Or, les équipements conven-

tionnels des extrudeuses ne peuvent assurer un tel prémélange uniquement par le profil de vis. Ni un profil de vis particulièrement malaxant, ni des éléments de malaxage en début de vis ne permettent de résoudre ce problème, ce qui implique donc que l'on ait recours à un mélangeur indépendant (par exemple, un mélangeur statique). Même dans ce cas, des difficultés sont rencontrées à cause de l'obstruction des conduites par polymérisation précoce puisque le monomère et l'amorceur y sont déjà présents dans les proportions correspondant au polymère final.

La dilution de l'amorceur par un solvant présente d'autres inconvénients pour la polymérisation continue de l' ϵ -caprolactone en extrudeuse. En effet, l'extrudeuse doit obligatoirement être pourvue d'un évent de dégazage pour éliminer le solvant dont il faut par ailleurs assurer le recyclage ou la destruction. De plus, les solvants utilisés sont le plus souvent inflammables et nécessitent des précautions supplémentaires anti-déflagration.

La présente invention a pour but de procurer un procédé pour la polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue dans une extrudeuse qui ne présente plus les inconvénients précités.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones par polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue dans une extrudeuse à l'intervention d'alkoxydes d'aluminium comme amorceurs de polymérisation, caractérisé en ce que l'alkoxyde d'aluminium est choisi parmi les trialkoxydes d'aluminium dont au moins un radical alkoxy comprend outre l'atome d'oxygène constitutif du lien aluminosilicate (Al-O-) au moins un autre atome d'oxygène.

Par extrudeuse, on entend désigner aux fins de la présente invention tout dispositif continu comprenant une zone d'alimentation et une zone d'évacuation au travers duquel la matière en fusion est forcée à passer avec des temps de séjour moyen ne dépassant pas environ 15 minutes. Les extrudeuses telles que définies doivent être aptes à accomplir les fonctions suivantes : mélange des matières introduites, en l'occurrence du monomère et de l'amorceur de polymérisation, transport des matières du point d'alimentation à une filière et élimination de la chaleur de réaction. Avantageusement il sera fait appel à des extrudeuses connues basées sur le travail de deux vis, qu'elles soient co- ou contrarotatives.

Par polymérisation en masse fondue, on entend désigner la polymérisation en l'absence substantielle de solvant ou de diluant à une température

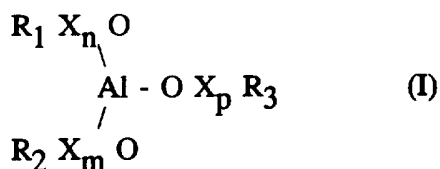
au moins égale à la température de fusion des poly- ϵ -caprolactones produites.

Par poly- ϵ -caprolactones, on entend désigner aussi bien les homopolymères de l' ϵ -caprolactone que les copolymères avec d'autres lactones, telles que la β -propiolactone ou la δ -valérolactone, à teneur prépondérante en ϵ -caprolactone. Le procédé selon l'invention s'applique donc aussi bien à l'homopolymérisation qu'à la copolymérisation de l' ϵ -caprolactone avec d'autres lactones. Néanmoins, il convient tout particulièrement pour la fabrication de poly- ϵ -caprolactones homopolymères.

La demanderesse a constaté que les trialkoxydes d'aluminium dont au moins un radical alkoxy contient outre l'atome d'oxygène constitutif de lien aluminoxane (Al-O) au moins un autre atome d'oxygène se présentent généralement à l'état de liquide à température ambiante et sont par ailleurs miscibles avec l' ϵ -caprolactone (c'est-à-dire forment une phase unique avec l' ϵ -caprolactone lorsqu'elles y sont mélangées dans les proportions requises pour amorcer la polymérisation). Les amorceurs de polymérisation de l' ϵ -caprolactone selon la présente invention peuvent dès lors être dispersés dans l' ϵ -caprolactone en l'absence de solvant même dans des conditions de prémélange peu intenses. Ils procurent des poly- ϵ -caprolactones d'aspect homogène et exempts d'agrégats de polymère dans le monomère non polymérisé. En outre, les amorceurs de polymérisation selon la présente invention présentent tous les avantages décrits en rapport avec les trialkoxydes d'aluminium de l'art antérieur, tels qu'une activité très élevée, l'absence d'effet significatif de la température de polymérisation sur les masses moléculaires des poly- ϵ -caprolactones produites et l'obtention de poly- ϵ -caprolactones présentant un rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) et la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) au moins égal à 2 et le plus souvent au moins égal à 2,2 (lesdites masses moléculaires étant mesurées par chromatographie par perméation de gel dans le tétrahydrofurane à 25 °C).

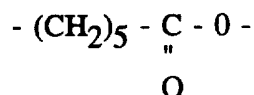
En principe tous les trialkoxydes d'aluminium dont au moins un radical alkoxy comprend au moins un atome d'oxygène supplémentaire (en sus de l'atome d'oxygène du lien aluminoxane (Al-O)) conviennent comme amorceurs de polymérisation dans le cadre de la présente invention. Avantageusement, cet atome d'oxygène supplémentaire est présent sous la forme d'une fonction ester ou d'une fonction éther.

Des exemples de trialkoxydes d'aluminium selon l'invention dont au moins un des radicaux alkoxy comporte un atome d'oxygène supplémentaire présent sous la forme d'une fonction ester répondent à la formule générale statistique (I) ci-dessous :



5 dans laquelle :

X représente un radical dérivé de l' ϵ -caprolactone de formule



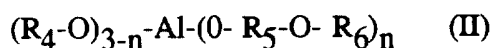
n, m et p représentent indépendamment l'un de l'autre des nombres entiers de 0 à 12 dont la somme vaut au moins 1 et ne dépasse pas 12

10 R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

De préférence, la somme des nombres n, m et p vaut de 3 à 10 et plus particulièrement encore de 6 à 9 .

15 De préférence, les radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont identiques et représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 8 atomes de carbone et plus particulièrement encore de 2 à 6 atomes de carbone. Des radicaux de ce type qui sont particulièrement préférés sont les radicaux éthyle, propyle, isopropyle, butyle et sec-butyle. A titre d'exemple de trialkoxyde d'aluminium de ce type tout particulièrement préféré, on peut citer par exemple le trialkoxyde(I) dans lequel la somme de n, m et p vaut 8 et R_1 , R_2 et R_3 représentent le radical tri-sec-butyle.

20 Des exemples de trialkoxydes d'aluminium selon l'invention dont au moins un des radicaux alkoxy comporte un atome d'oxygène supplémentaire présent sous la forme d'une fonction éther répondent à la formule générale statistique (II) ci-dessous :



25 dans laquelle :

n représente un nombre de 1 à 3,

R_4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone,

R_5 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10

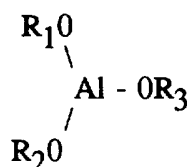
atomes de carbone,

R_6 représente un radical alkyle ou aryle contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

De préférence, le radical alkyle R_4 et le radical alkylène R_5 contiennent indépendamment l'un de l'autre de 2 à 8 atomes de carbone et plus particulièrement encore de 2 à 6 atomes de carbone. Par ailleurs, R_6 représente de préférence un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement encore de 1 à 3 atomes de carbone.

Des trialkoxydes de type (II) qui sont particulièrement préférés sont par ailleurs ceux de formule générale statistique (II) dans laquelle n représente 3, c'est-à-dire les tri-alkoxyalkyloxydes d'aluminium. A titre d'exemple d'un trialkoxyde de ce type tout particulièrement préféré, on peut mentionner par exemple le tri(méthoxyéthoxy) aluminium.

Le mode de fabrication des amorceurs de polymérisation de formule générale statistique (I) et (II) n'est pas critique. Ils peuvent dès lors être fabriqués par tout procédé connu pour la fabrication d'alkoxydes d'aluminium. C'est ainsi par exemple que les trialkoxydes de type (I) contenant une fonction ester peuvent avantageusement être fabriqués en faisant réagir de l' ϵ -caprolactone avec un alkoxyde d'aluminium de formule



(appelé ci-après alcoolate d'aluminium)

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont la signification indiquée plus haut, dans un rapport molaire ϵ -caprolactone /Al contenu dans l'alcoolate d'aluminium équivalent à la somme de n , m et p dans la formule (I).

Dans cette préparation, l' ϵ -caprolactone exerce également le rôle de diluant de l'alcoolate d'aluminium et la synthèse de l'amorceur peut donc se faire sans addition de diluant hydrocarboné.

Les amorceurs de polymérisation de type (II) peuvent par exemple être préparés par :

- réaction d'un trialkylaluminium avec 3 moles d'alkoxyalcool. Ainsi, pour produire le tri(méthoxyéthoxy) aluminium, on fait réagir une mole de trialkylaluminium, tel que le triéthylaluminium, avec 3 moles de méthoxyéthanol ou encore et de préférence

- réaction d'un trialkoxyde d'aluminium avec 1 à 3 moles d'un alkoxy-alcool dans des conditions qui conduisent à une substitution des groupements alkoxy par des groupements alkoxyalkoxy. Ainsi on peut produire le tri(méthoxyéthoxy)aluminium en faisant réagir une mole de tri-sec-butoxyde d'aluminium avec 3 moles de 2-méthoxyéthanol.

Les amorceurs de polymérisation de type (I) et (II) présentent l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre sans solvant et de se disperser rapidement et de façon homogène dans l' ϵ -caprolactone, même pour des vitesses d'extrusion lentes. Les rendements sont excellents et la non-utilisation de solvant se traduit par une technologie simplifiée produisant des poly- ϵ -caprolactones ne nécessitant aucune purification ultérieure.

Les amorceurs de type (II) sont en général beaucoup moins visqueux que les amorceurs de type (I), ce qui rend leur manipulation via des pompes plus aisée et rend superflu tout préchauffage de l'amorceur avant mélange et mise en réaction avec l' ϵ -caprolactone.

Les trialkoxydes d'aluminium dont au moins un radical alkoxy contient une fonction éther (II) sont dès lors les amorceurs auxquels on donne tout particulièrement la préférence.

Suivant un mode de réalisation particulier et avantageux du procédé de la présente invention, on met en oeuvre comme amorceur de polymérisation un trialkoxyde d'aluminium en présence d'un alcool. Il a été constaté que les alcools introduits en sus des trialkoxydes à l'extrusion réactive de l' ϵ -caprolactone agissent comme agents de transfert de chaînes. La mise en oeuvre supplémentaire d'alcools permet de produire des poly- ϵ -caprolactones de masses moléculaires élevées en mettant en oeuvre de plus faibles quantités de trialkoxyde d'aluminium et, dès lors, de réduire les résidus catalytiques dans les poly- ϵ -caprolactones produites.

Avantageusement, les alcools mis en oeuvre en sus des trialkoxydes selon l'invention sont des alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 10 atomes de carbone et, de préférence, de 2 à 6 atomes de carbone. Ces alcools peuvent comprendre des fonctions éthers et englobent donc les alkoxyalcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 10 atomes de carbone et, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Généralement, l'alcool est mis en oeuvre en une quantité qui ne dépasse pas 10 moles par mole de trialkoxyde d'aluminium. Le plus souvent, cette quantité ne dépasse pas 6 moles par mole de trialkoxyde

d'aluminium. De préférence, la quantité d'alcool mise en oeuvre ne dépasse pas 3 moles par mole de trialkoxyde d'aluminium. Par ailleurs, les alcools peuvent être mis en oeuvre séparément ou en mélange avec le trialkoxyde d'aluminium ou encore avec l' ϵ -caprolactone. Avantageusement, ils sont mis en oeuvre en mélange avec le trialkoxyde d'aluminium.

La quantité d'amorceur de polymérisation à mettre en oeuvre à la polymérisation de l' ϵ -caprolactone peut varier dans des limites assez larges et dépend essentiellement des masses moléculaires moyennes en poids (M_w) visées pour les poly- ϵ -caprolactones. Il a en effet été constaté qu'il existe une relation pratiquement linéaire, indépendante de la température de polymérisation, entre le rapport des débits d'alimentation de l'extrudeuse en lactone et en amorceur de polymérisation, d'une part, et la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de la poly- ϵ -caprolactone produite, d'autre part.

Le procédé selon l'invention permet dès lors la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones de masses moléculaires moyennes en poids (M_w) approximatives pré-établies par réglage des débits d'alimentation de l'extrudeuse en lactone et en amorceur de polymérisation en conformité avec l'équation suivante :

$$M_w = \frac{2,25}{3 + a} \times \frac{\text{débit d'alimentation en lactone (en g/min)}}{\text{débit d'alimentation en amorceur (en moles d'Al/min)}}$$

dans laquelle a représente le nombre de moles d'alcool mis en oeuvre par mole d'aluminium.

Dans, cette équation, a représente donc un nombre ne dépassant généralement pas 10, le plus souvent pas 6 et, de préférence, pas 3. Il est entendu que a est égal à zéro lorsque la polymérisation s'effectue en l'absence d'alcool.

Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement pour la fabrication de poly- ϵ -caprolactones de masses moléculaires en poids tellement élevées qu'il est malaisé de les isoler des réacteurs en fin de cycle dans la polymérisation en discontinu. C'est pourquoi, il s'applique de préférence à la fabrication de poly- ϵ -caprolactones ayant des masses moléculaires moyennes en poids au moins égales à 75 000 g/mole environ. Idéalement tous les réactifs mis en oeuvre dans le procédé de polymérisation selon l'invention doivent être anhydres. Néanmoins, des teneurs résiduelles en eau ne dépassant pas 100 mg/kg de lactone et plus particulièrement

encore ne dépassant pas 50 mg/kg de lactone pourront être tolérées, car elles n'ont pas d'influence significative sur la masse moléculaire moyenne en poids des poly- ϵ -caprolactones produites selon le procédé de l'invention.

5 L'absence d'effet significatif de la température de polymérisation (c'est-à-dire de la température de la matière dans l'extrudeuse) sur les masses moléculaires des poly- ϵ -caprolactones produites présente par ailleurs l'avantage que des écarts de température entre les différentes zones de l'extrudeuse n'ont pas d'effet significatif sur les masses moléculaires des poly- ϵ -caprolactones produites. De fait, la température de polymérisation
10 influe essentiellement sur la vitesse de polymérisation. Dans le procédé selon l'invention la température dans l'extrudeuse peut donc sans inconvénient fluctuer dans une assez large mesure, pourvu qu'elle soit au moins égale à la température de fusion des poly- ϵ -caprolactones produites. Pour fixer les idées, la température minimale pour l'homopolymérisation de
15 l' ϵ -caprolactone se situera à 60 °C. Des températures plus élevées permettent d'accélérer la vitesse de polymérisation. Néanmoins, en pratique on ne dépassera généralement pas 200 °C et, de préférence pas environ 185 °C, de manière à éviter tout risque de dégradation des poly- ϵ -caprolactones produites.

20 Par ailleurs, on choisira la température de polymérisation de manière à atteindre des taux de conversion et des rendements proches de 100 % pour des temps de séjour moyens de la masse réactionnelle dans l'extrudeuse ne dépassant pas environ 15 minutes. Ces temps de séjour moyens dépendent bien entendu de la configuration de l'extrudeuse et, le cas échéant, de la
25 vitesse de rotation des vis.

D'excellents résultats ont été obtenus par polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue à une température comprise entre 110 et 170 °C environ avec des temps de séjour moyens dans l'extrudeuse ne dépassant généralement pas environ 10 minutes et, plus particulièrement
30 encore ne dépassant pas 5 minutes. Dans tous les cas, des taux de conversion et des rendements largement supérieurs à 95 % ont été obtenus. A la sortie des extrudeuse, les joncs extrudés de poly- ϵ -caprolactones seront refroidis avant d'être granulés suivant les techniques bien connues de l'homme du métier.

35 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

Dans l'exemple 1, on a mis en oeuvre un amorceur de polymérisation

du type des trialkoxydes d'aluminium comprenant une fonction ester de formule générale statistique (I) dans laquelle la somme de n, m et p vaut 8 et R_1 , R_2 et R_3 représentent tous trois un radical sec-butyle.

5 Cet amorceur qui a été préparé en ajoutant à 25 °C de l'ε-caprolactone sur du tri-sec butoxyde d'aluminium dans un rapport molaire de 8:1 contient 0,86 mole d'aluminium par kg.

Dans l'exemple 2, on a mis en oeuvre un amorceur de polymérisation du type des trialkoxydes d'aluminium comprenant une fonction éther de formule générale statistique (II) dans laquelle n vaut 3, R_5 représente un radical éthylène et R_6 représente un radical méthyle en mélange avec du
10 sec-butanol dans le rapport molaire trialkoxyde : alcool de 1:3. Cet amorceur qui a été préparé par réaction à 25 °C de méthoxyéthanol avec du tri-sec butoxyde d'aluminium dans un rapport molaire de 3:1 sans séparer le sec-butanol produit contient 2,1 moles d'aluminium par kg.

15 L'exemple 1 a été réalisé dans une extrudeuse à deux vis corotatives (de type ZR 80). L'exemple 2 a été réalisé dans une extrudeuse à deux vis contrarotatives (de type CINCINNATI MILACRON). Outre les deux vis de transport, ces extrudeuses sont pourvues pour l'essentiel d'une pompe à engrenage située en bout d'extrudeuse destinée à pousser le polymère en
20 fusion à travers une filière, d'une double enveloppe pour la circulation d'un fluide caloporteur et d'un capteur de température situé avant la pompe.

Exemple 1

L'extrudeuse à double vis corotatives est alimentée à température ambiante avec de l'ε-caprolactone à un débit constant fixé à 11 kg/h.
25 L'amorceur préchauffé à 80 °C est introduit à approximativement 100 mm du début de la vis à un débit de 65 g/h ou 0,056 mole d'aluminium/h, de sorte que la masse moléculaire moyenne en poids théorique, calculée suivant l'équation détaillée plus haut, vaut approximativement 147 000 g/mole.

L'extrudeuse est refroidie par circulation d'huile dans la double enve-
30 loppe maintenue à une température d'entrée de 130 °C et la vitesse de rotation des vis est maintenue constante et égale à 15 t/min.

La température de la poly-ε-caprolactone mesurée à la sortie de la vis (température de polymérisation) s'élève à 160 °C. Le temps de séjour moyen des matières dans l'extrudeuse est estimé à environ 2 minutes.

35 A la sortie de la filière, la poly-ε-caprolactone présente un aspect homogène. Elle est refroidie et granulée. Les masses moléculaires

moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) sont évaluées par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le tétrahydrofurane à 25 °C.

- M_w (mesurée) : 144 000 g/mole
- M_w (calculée) : 147 000 g/mole
- 5 - M_w/M_n : 2,3

Exemple 2

L'extrudeuse à double vis contra-rotatives est alimentée à température ambiante avec de l' ϵ -caprolactone à un débit constant fixé à 72,6 kg/h et par ailleurs avec l'amorceur de polymérisation à un débit constant fixé à 152g/h ou 0,32 mole d'aluminium/h en vue de produire de l' ϵ -caprolactone présentant une masse moléculaire moyenne en poids M_w théorique calculée suivant l'équation détaillée plus haut d'environ 85 000 g/mole (à souligner que, dans ce cas, a vaut 3).

L'extrudeuse est refroidie par circulation d'huile dans la double enveloppe maintenue à une température d'entrée de 150 °C et la vitesse de rotation des vis est maintenue constante et égale à 25 t/min.

La température de la poly- ϵ -caprolactone mesurée à la sortie de la vis (température de polymérisation) s'élève à 160 °C. Le temps de séjour moyen des matières dans l'extrudeuse est estimé à environ 70 sec.

A la sortie de la filière, la poly- ϵ -caprolactone est refroidie et granulée. Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) sont évaluées par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le tétrahydrofurane à 25 °C.

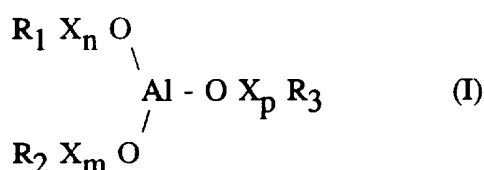
- M_w (mesurée) : 82 000 g/mole
- 25 - M_w (calculée) : 85 000 g/mole
- M_w/M_n : 2,4

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones par polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue dans une extrudeuse à l'intervention d'alkoxydes d'aluminium comme amorceurs de polymérisation, caractérisé en ce que l'alkoxyde d'aluminium est choisi parmi les trialkoxydes d'aluminium dont au moins un radical alkoxy comprend outre l'atome d'oxygène constitutif du lien aluminoxane (Al-O) au moins un autre atome d'oxygène.

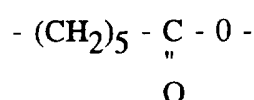
2 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'autre atome d'oxygène est présent sous la forme d'une fonction ester ou éther.

3 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les trialkoxydes d'aluminium comprenant une fonction ester répondent à la formule générale statistique :



dans laquelle :

X représente un radical dérivé de l' ϵ -caprolactone de formule



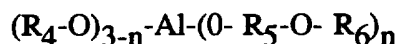
n, m et p représentent indépendamment l'un de l'autre des nombres entiers de 0 à 12 dont la somme vaut au moins 1 et ne dépasse pas 12

R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 10 atomes de carbone.

4 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la somme de n, m, et p vaut de 3 à 10 et en ce que R₁, R₂ et R₃ sont identiques et représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 8 atomes de carbone.

5 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les trialkoxydes

d'aluminium comprenant une fonction ether répondent à la formule générale statistique :



dans laquelle :

n représente un nombre de 1 à 3,

5 R_4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone,

R_5 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone,

10 R_6 représente un radical alkyle ou aryle contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

6 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le radical alkyle R_4 et le radical alkylène R_5 contiennent indépendamment l'un de l'autre de 2 à 8 atomes de carbone et en ce que R_6 représente un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

7 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que n représente 3.

20 8 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre comme amorceur de polymérisation un trialkoxyde d'aluminium en présence d'un alcool aliphatique, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone en une quantité qui ne dépasse pas 10 moles par mole de trialkoxyde d'aluminium.

25 9 - Procédé pour la fabrication en continu de poly- ϵ -caprolactones ayant une masse moléculaire moyenne en poids M_w approximative préétablie par polymérisation continue d' ϵ -caprolactone en masse fondue dans une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on règle les débits d'alimentation de l'extrudeuse en lactone et en amorceur de polymérisation en conformité avec l'équation suivante :

$$M_w = \frac{2,25}{3 + a} \times \frac{\text{débit d'alimentation en lactone (en g/min)}}{\text{débit d'alimentation en amorceur (en moles d'Al/min)}}$$

dans laquelle a représente le nombre de moles d'alcool par mole d'aluminium.

- 10 - Procédé pour la fabrication de poly- ϵ -caprolactones suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est appliqué à
- 5 l'homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5529
BE 9500324

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	BE-A-1 001 149 (LAB. DE CHIMIE MACROMOL. ET DE CATALYSE ORG. DU PROF. PH. TEYSSIE) * page 7, ligne 1 - page 8, ligne 2; revendications 1-3,6-8 * ---	1-10	C08G63/82
D,Y	EP-A-0 626 405 (SOLVAY) * revendications 1-10 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 Décembre 1995		Decocker, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 5529
BE 9500324

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-12-1995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE-A-1001149	01-08-89	AUCUN	
EP-A-626405	30-11-94	BE-A- 1007036	28-02-95
		BR-A- 9401988	07-03-95
		JP-A- 7053686	28-02-95
		US-A- 5468837	21-11-95