

LE CAPROLACTAME - LE PERLON.....	1
Le caprolactame à la S.U.C.R.P.....	1
Le caprolactame à Rhodiaceta.....	2
Note sur la polycondensation du caprolactame.....	2
Le développement du polycaprolactame.....	3

LE CAPROLACTAME - LE PERLON

Dans les années 1800, S.Gabriel et Th.A.Maass découvrent, au cours de leurs études sur l'acide aminocaproïque une masse gélatineuse, probablement le polyamide correspondantⁱ. En 1930, Carothers et Berchetⁱⁱ décrivent la réaction de condensation de l'acide ϵ -aminocaproïque sur lui-même vers 210-220°C. Ils isolent le lactame correspondant (environ 30%) et un polycondensat (environ 70%) comportant environ 10 motifs monomères. Selon Carothers, les polyamides dérivés de l'acide ϵ -aminocaproïque ne permettent pas de fabriquer des filaments textiles satisfaisantsⁱⁱⁱ.

En Allemagne, Paul Schlack, à l'époque directeur scientifique de l'usine de Berlin-Lichtenberg de l'I.G. Farben ("Aceta"), avait lu dans la presse professionnelle quelques articles sur les travaux de Carothers. Malgré les conclusions de ce dernier quant à l'absence d'intérêt pratique du polycaprolactame, Schlack examine les travaux de Carothers et décide de poursuivre coûte que coûte ses propres travaux exécutés par son assistant Arhens: acide aminocaproïque, caprolactame. "*La première polymérisation a lieu dans la nuit du 28 au 29 janvier 1938. L'essai de polycondensation effectué en tube de verre épais, à 240°C, conduit à une masse épaisse, filable. Avec des moyens de fortune, faute de pouvoir se procurer un matériel en acier de haute qualité, Schlack étudie la synthèse des intermédiaires: cyclohexanone oxime, transformation en lactame par passage de l'oxime à 90°C dans un four tubulaire, en milieu sulfurique, traitement du caprolactame par distillation sous vide. De cette façon, il parvient à produire 1 à 2 kg de caprolactame par jour*". Le caprolactame est polycondensé en présence d'un catalyseur, sous l'action de la chaleur et le produit filé dans une machine construite entre temps. Le passage en filière est effectué sans pompe, sous simple pression d'azote.

Ces recherches sont maintenues secrètes¹.

En été 1938, alors qu'une délégation des directeurs de Du Pont visite l'I.G. Farben pour entamer des discussions en vue de proposer une licence d'exploitation du nylon 66, les Allemands dévoilent "*des fils et tissus en Perlon (nom de guerre qui a perduré) d'une excellente qualité, avec les cartes d'échantillons de nuances et feuillets d'évaluation de la solidité des colorants correspondants*"^{iv}. Il s'ensuivra des accords croisés entre les deux sociétés sur le Nylon américain et le Perlon allemand.

L'I.G.Farben commence la fabrication de fil de polycaprolactame en 1938, à Ludwigshafen et à Leuna. Durant les années suivantes, débute une modeste production de Perlon (pour textile) et d'Igamid (pour moulage). Le Perlon est réservé exclusivement aux applications militaires (toile pour parachutes notamment).

Le caprolactame à la S.U.C.R.P.

Aucune référence dans les archives consultées à Rhône-Poulenc ne mentionne le Perlon. Par contre, des documents datés de juillet 1940 attestent, qu'à cette époque, le laboratoire de recherches de Saint-Fons, expérimente la synthèse de copolycondensats décrits dans les documents transmis par Du Pont et notamment de copolymères d'acide aminocaproïque. A cet effet, sont effectuées les synthèses de l'aminocapronitrile, de l'acide aminocaproïque et du caprolactame. De petits essais de laboratoire

¹ Le brevet de base a été déposé en Allemagne le 18 juin 1938 (DE 748 253) publication différé. Brevet français FR 868 127, 10 juin 1939

sont réalisés sur le mélange de sel nylon et d'acide aminocaproïque. Mais, en aucun cas, il n'est mentionné l'homopolycondensation de l'acide aminocaproïque et la préparation d'un produit du type Perlon (Nylon 6 dans la terminologie de Du Pont de Nemours).

On a signalé précédemment que les modestes travaux réalisés entre 1942 et 1944, hors textile, concernaient des applications de circonstance mettant en œuvre des copolyamides, en particulier des copolycondensats du type 66-6, 6-10, solubles dans les mélanges alcool éthylique ou méthylique-eau riches en alcool (80-20). En effet, le polycaprolactame possède un point de fusion de 215°C, donc très inférieur à celui du Nylon 66. L'introduction de motifs aminocaproïques dans la chaîne de polyamide 66, par copolycondensation, donne accès à une gamme de copolyamides de propriétés intermédiaires notamment en termes de solubilité et point de fusion.

En septembre 1944, à Saint-Fons, débute la mise en route d'une fabrication de caprolactame en demi-grand. A début, en 1940, on hésitait sur la voie de synthèse à suivre: à partir de l'aminocapronitrile (puis hydrolyse ménagée) ou à partir de la cyclohexanone et cyclohexanone oxime. Il est probable que c'est la seconde voie (utilisée par Du Pont) qui a été retenue. En 1946, on note une petite production de 400 kg^v.

Le caprolactame à Rhodiaceta

En 1945-1946, des ingénieurs de Rhodiaceta sont missionnés en Allemagne pour étudier les procédés de l'industrie chimique allemande. Ils prennent connaissance, notamment, du procédé de fabrication du caprolactame tel qu'il est exploité par l'I.G.Farben.

Il faudra attendre cependant quelques années pour que soit décidé le montage d'un atelier de petite production selon la technique allemande. Rhodiaceta, pour des raisons non expliquées, ne s'est pas engagé dans la production de polycondensats du type Perlon, libre d'exploitation après la guerre, dont les qualités sont indéniables et les prix de revient sensiblement inférieurs à ceux du polyamide 66. La société a simplement tenté de fabriquer elle-même le caprolactame dont elle avait besoin pour ses copolymères, en particulier pour ceux destinés aux crins de pêche. Un pilote de 20 tonnes/mois est installé en 1958, à l'usine de Belle-Etoile. Le caprolactame est synthétisé par la voie classique, celle de l'I.G.Farben :

Cyclohexanone → cyclohexanone oxime par réaction avec l'hydroxylamine → caprolactame (par transposition de Beckman) → polycondensation

L'hydroxylamine est fabriquée sur le site. Ce pilote de 20 tonnes/mois est arrêté quelques années plus tard, en juillet 1961. Le procédé génère des quantités très importantes de sulfate d'ammonium non valorisable (4 kg par kg de caprolactame). Rhodiaceta étudie un autre procédé provenant de la société italienne SNIA Viscosa :

Toluène → Acide benzoïque → Acide hexahydrobenzoïque → oxime → caprolactame
(En présence de sulfate acide de nitrosyle)

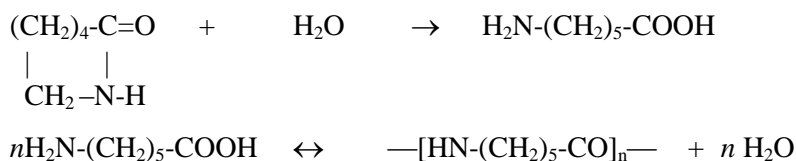
Mais l'affaire est abandonnée et enterrée pour plusieurs années. Le caprolactame nécessaire aux fabrications est acheté.

Note sur la polycondensation du caprolactame

Le caprolactame peut se polycondenser selon deux mécanismes: ionique, hydrolytique^{vi}.

La polymérisation ionique, en milieu fondu, a fait l'objet d'études de laboratoire de la part de Rhodiaceta, mais l'activité n'a pas dépassé le niveau de la recherche et le dépôt de quelques brevets (Br. Fr. 1.326.546, Br. Fr.1.448.966, Br. Fr.1.457.548)

La voie hydrolytique fait appel à un agent d'ouverture de cycle. La réaction est réalisée en milieu fondu, dans un tube, vers 250/260°C, sous faible pression:



Dans la pratique, le polycaprolactame est obtenu par chauffage du caprolactame, auquel sont ajoutés une petite quantité d'eau, un catalyseur acide et un limiteur de chaîne, monoacide ou amine primaire. Par constitution la balance fonctionnelle est équilibrée mais elle peut être perturbée volontairement pour introduire un excès de fonction amine ou carboxylique.

Le réacteur est constitué par une ou deux colonnes chauffées à 250-270°C. Deux processus se développent concurremment : polymérisation et polycondensation par ouverture du cycle. La réaction a lieu en masse, à la pression atmosphérique. C'est une réaction équilibrée et réversible. En sortie de colonne, le milieu est composé, à l'équilibre, d'un mélange de polymère et de 8 à 10% de caprolactame et de dimère, trimère, tétramère qu'il faut impérativement éliminer, particulièrement le dimère dont le point de fusion est très élevé (348°C). Cette élimination est effectuée soit sur le polymère fondu, soit sur les granulés. Dans le cas du polymère fondu, l'extraction des petites molécules est réalisée dans une colonne, en couche mince, sous vide. Pour les granulés, on procède par lavage/extraction à l'eau chaude, vers 95°C, à contre-courant^{vii}.

Le développement du polycaprolactame

Le polycaprolactame ne s'est pas développé à Rhodiaceta ni dans d'autres sociétés en France, du moins à un niveau significatif. Par contre, au niveau mondial, il a pris au sein de la famille polyamide, une importance de plus en plus grande au point d'acquiescer une place largement majoritaire dans certaines régions: l'Europe de l'Est, l'Amérique latine, l'Asie et également l'Europe. Aux Etats-Unis, le nylon 66 est toujours majoritaire, mais sa part de marché décroît (Données 1980).^{viii}

ⁱ Cahiers Ciba

ⁱⁱ W.H.Carothers, G.J.Berchet J.Am.Chem.Soc 52 5289 (1930)

ⁱⁱⁱ W.H.Carothers, J.W.Hill J.Am.Chem.Soc 54 1579 (1932)

^{iv} Ernst Bäumlér. Un siècle de chimie Histoire de la société Hoechst Econ Verlag 1963 187

^v Archives Rhône-Poulenc Courriers divers

^{vi} J.Polym.Sci. 3 167 (1948)

^{vii} P.Antikow. Document personnel

^{viii} P.Antikow op.cit.