

CHAPITRE QUATRE

ÉLABORATION DES POLYMÈRES UTILISÉS POUR L'OBTENTION DES FIBRES SYNTHÉTIQUES

1 - ASPECTS THÉORIQUES

Les différentes macromolécules qui servent à l'obtention des fibres synthétiques sont élaborées selon des processus variés ainsi qu'on peut en juger d'après les aspects généraux qui sont rappelés ci-après pour chaque polymère.

1 - 1 - POLYAMIDE 6-6 et 4-6.

- * Polycondensation, en général non catalysée, avec élimination d'un produit volatil : de l'**eau**.
- * Réaction en masse fondue au dessus du point de fusion des espèces formées. La viscosité finale est de l'ordre de 100 à 250 Pa.s. (1000 à 2500 poises) à 280°C.
- * Réaction équilibrée réversible sous pression atmosphérique avec une valeur non négligeable de la constante d'équilibre K :

$$K = (-\text{CONH-}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) / (-\text{COOH}) \cdot (-\text{NH}_2)$$

L'eau joue un rôle primordial dans l'atteinte de l'équilibre du fait de sa solubilité relativement importante dans la masse fondue (Plus de 0,1 % en poids).

- * Obtention d'une distribution des masses moléculaires du type FLORY : $\overline{M_w} / \overline{M_n} = 2$
- * Faible degré de polycondensation moyen en nombre (Au sens de FLORY : nombre de segments constitutifs dans la macromolécule). Le Dp est de l'ordre de 200, ce qui est suffisant pour réaliser des produits filables. Plus particulièrement dans le cas du PA 6-6 l'évolution de la masse moléculaire est souvent contrôlée par un écart volontaire à la stœchiométrie du sel N par addition d'un excès de **diamine** ou de **diacide** au moment de la réaction.
- * Sensibilité non négligeable du polymère à l'état fondu aux réactions de dégradations thermiques et thermo-oxydantes. La température de polycondensation ne doit pas dépasser 285°C et la réaction doit être conduite en l'absence d'**oxygène**.

Ces réactions de dégradation conduisent à des colorations parasites et à la formation de gels réticulés.

1 - 2 - POLYAMIDE 6.

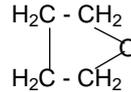
- * Polyaddition par ouverture initiée d'un cycle sans élimination d'un produit secondaire volatil, accompagnée d'une polycondensation utilisant de façon interne l'entité initiatrice (eau par exemple).
- * Réaction en masse fondue sous une pression proche de la pression atmosphérique.
- * Réaction équilibrée réversible : la valeur de la constante d'équilibre est élevée et telle qu'il reste des quantités importantes du monomère caprolactame dans la masse à l'équilibre (Jusqu'à environ 10% en poids) Ce monomère doit être éliminé avant une utilisation textile, et ce dans des conditions opératoires évitant une nouvelle formation du monomère par rééquilibrage chimique.
- * Viscosité à l'état fondu comprise entre 100 et 200 Pa.s. à 280°C. (1 000 à 2 000 poises)
- * Obtention d'une distribution des masses moléculaires de type FLORY après démonomérisation.
- * Faible degré de polycondensation en nombre : 200 environ.

1 - 3 - POLYESTERS. (Polytéréphtalates d'éthylène, de propylène et de butylène)

- * Polycondensation catalysée avec élimination d'un produit volatil : l'**eau** et / ou un **diol** selon les monomères téréphtaliques utilisés.
- * Réaction en masse fondue au dessus du point de fusion des espèces formées. La viscosité finale est plus élevée que dans le cas du PA 6-6 : 200 à 300 Pa.s. à 290°C (2 000 à 3 000 poises) et même pouvant aller jusqu'à 1 000 Pa, s. dans les cas particuliers d'utilisation en fils pour usages techniques.
- * Réaction réversible équilibrée réalisée sous vide profond de l'ordre d'une centaine de Pa (env. 1 mm. Hg.) afin de permettre le départ du produit volatil d'une masse visqueuse.
- * Réaction dont la finition doit être réalisée en couches minces pour favoriser également l'élimination du diol de la masse visqueuse. Ce diol, en excès plus ou moins grand au début de la polycondensation, s'élimine par distillation sous vide jusqu'à assurer la stœchiométrie diacide / diol convenable.
On peut également procéder à une élévation de la masse moléculaire par une condensation finale à l'état solide, la température est alors plus basse mais le temps nécessaire est beaucoup plus long.
- * Faible constante d'équilibre ce qui conduit à une très faible masse de monomères dans le polymère final.
- * Obtention d'une distribution de masses moléculaires de type FLORY.
- * Faible degré de polycondensation en nombre : $\overline{D_p}$ compris entre 200 et 300, ce qui est suffisant pour obtenir des produits filables : on stoppe la réaction lorsqu'une viscosité à l'état fondu convenable est obtenue. Pour l'obtention de plus hautes masses moléculaires on procède à des post-condensation en phase solide.
- * Sensibilité aux dégradations thermiques et thermo-oxydantes Voir figure 4 - 31

Une réaction secondaire parasite peut se produire avec certains diols :

- La dimérisation par déshydratation de l'**éthylène glycol** dans le cas du polyéthylène téréphtalate pour donner du **diéthylène glycol** $\text{HOH}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$
- La cyclodéshydratation du **butane diol-1,4** dans le cas du polybutylène téréphtalate pour donner du **tétrahydrofurane**



1 - 4 - POLYACRYLONITRILE.

- * Polymérisation par ouverture d'une double-liaison avec des processus d'initiation, propagation et arrêt.
- * Réaction en suspension à faible température dans un milieu liquide ou réaction en solution dans un solvant.
- * Degré de polycondensation en nombre plus élevé que précédemment : $\overline{D_p}$ de 750 à 1 000.
- * On réalise très souvent une copolymérisation avec d'autres monomères tels que le **métacrylate de méthyle**, le **chlorure de vinyle**, le **chlorure de vinylidène**, dont la teneur molaire ne dépasse pas en général 15 %. Si cette teneur dépasse 15 %, on entre dans la classe dite des "modacryliques". Le second monomère intervient par un rôle de plastifiant qui facilite les opérations de teinture.

1 - 5 - POLYPROPYLÈNE.

- * Polymérisation par ouverture d'une double liaison, catalysée et stéréospécifique pour favoriser la forme isotactique par rapport aux formes syndiotactique et atactique
- * Polymérisation en suspension à 60 - 80°C dans un hydrocarbure qui dissout les formes non recherchées
- * Polymérisation à partir d'un réactif gazeux.
- * Vitesse de polymérisation directement fonction de la teneur en catalyseur (Type ZIEGLER- NATTA ou plus récemment de type métallocène).
- * Possibilité de préparation de copolymères avec l'éthylène (autre monomère gazeux)
- * Faible point de fusion du polymère : 165 à 170°C pour la forme isotactique - plus faible pour les autres formes.

1 - 6 - En résumé on obtient les motifs suivants pour les polymères utilisés pour la fabrication des fibres synthétiques :

POLYAMIDE 6-6 (PA 6-6)	$--[- \text{OC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -]_n-$	$M_{\text{motif}} = 226,3$
POLYAMIDE 4-6 (PA 4-6)	$--[- \text{OC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH} -]_n$	$M_{\text{motif}} = 198,2$
POLYAMIDE 6 (PA 6)	$--[-\text{OC} - (\text{CH}_2)_5 - \text{NH} -]_n--$	$M_{\text{motif}} = 113,15$
POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE (PET)	$--[- \text{OOC} - \Phi - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 -]_n$	$M_{\text{motif}} = 192,2$
	(Φ = noyau benzénique)	

POLYPROPYLENE TÉRÉPHTHALATE (PTT)	--[- OOC - ϕ - COO - (CH ₂) ₃ -] _n --	M _{motif} = 206,2
POLYBUTYLÈNE TÉRÉPHTHALATE (PBT)	--[- OOC - ϕ - COO - (CH ₂) ₄ -] _n --	M _{motif} = 220,2
POLYACRYLONITRILE (PAN)	--[- CH ₂ - $\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$ -] _n --	M _{motif} = 53,1
POLYPROPYLENE (PP)	--[- CH ₂ - $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ -] _n --	M _{motif} = 42,1

2 - ASPECTS TECHNOLOGIQUES.

Bien que tous les processus de polycondensation / polyaddition / polymérisation aient été industrialisés avec des installations fonctionnant en discontinu (batch) ce sont actuellement les installations continues qui, pour des raisons de productivité, constituent la majorité des lignes industrielles. Leur capacité nominale varie généralement entre 1 000 et 6 000 t./ mois de polymère. Les derniers projets (1999/2000) d'installations de polycondensation continue évoquent cependant des capacités de 15 000 à 18 000 tonnes./ mois. (500 à 600 t./ jour) En ce qui concerne plus particulièrement le polyester PET, on envisage même des installations de 800 à 1 000 tonnes/jour pour les premières années du nouveau siècle.

Il subsiste néanmoins un certain nombre d'installations discontinues soit pour de petites productions et soit, surtout, pour la fabrication de polymères modifiés à propriétés particulières. Les installations discontinues présentent également une plus grande souplesse vis-à-vis des demandes fluctuantes du marché. A titre d'exemple le groupe RHODIA a récemment démarré en France (fin 1998) un atelier discontinu de 40 000 t./an de PA 6-6.

Ce sont surtout les installations continues qui vont être schématiquement examinées.

2 - 1 - POLYAMIDE 6-6.

La figure 4-1 représente une installation classique de polycondensation de première génération (années 1950-1960) Le sel N en solution aqueuse à une concentration d'environ 52% est envoyé dans un évaporateur fonctionnant à 110 - 115°C sous pression atmosphérique ou sous légère pression. C'est dans la solution aqueuse initiale de sel N que l'on réalise un écart volontaire à la stoechiométrie par ajout de **diamine** ou de **monoacide** (par exemple acide acétique). La solution ressort de l'évaporateur avec une concentration de l'ordre de 65 à 72%.

Elle est alors comprimée sous 18 bar et, après un préchauffage vers 220°C, elle est envoyée dans un réacteur tubulaire où se termine la concentration et commence la polycondensation entre 220 et 250°C. La pression de 18 bar correspond à la tension de vapeur de la vapeur d'eau aux températures nécessaires pour que les espèces formées restent en permanence en solution dans l'eau restante ou en fusion. Cependant ces conditions physiques initient un entraînement de petites quantités d'**hexaméthylène diamine** avec la vapeur d'eau qui s'échappe ce qui modifie le rapport molaire entre diacide et diamine.

Après détente de la masse réactionnelle dans un long tube qui réalise en fait une perte de charge, et où la température est élevée vers 280°C, la polycondensation est réalisée dans un réacteur horizontal fonctionnant sous pression atmosphérique de **vapeur d'eau** en l'absence d'**oxygène**, ou sous léger vide, entre 275 et 285°C.

Ce procédé permet de réaliser des récupérations d'énergie par réutilisation des vapeurs dégagées sous 18 bar.

De nombreux progrès ont été réalisés par rapport à ce schéma initial. Ces progrès portent sur les concentrations initiales, allant même jusqu'à l'utilisation de sel sec, sur les modes de concentration, sur une réaction directe entre acide adipique et hexaméthylène diamine (dans des conditions stoechiométriques ou non) et sur les technologies de polycondensation. Dans ce dernier domaine, si l'on ne veut pas utiliser des réacteurs entièrement autonettoyants très coûteux, la conception des dispositifs d'agitation de la masse polymère en formation est primordiale pour limiter les zones mortes où se forment des croûtes colorées dont l'accumulation réduit la durée de vie du finisseur avant nettoyage.

On peut citer comme exemple de procédé très différent, le procédé ICI / Du PONT qui consiste en un très long tube de plusieurs centaines de mètres où se réalisent la concentration et la polyamidification, la polycondensation finale étant terminée dans un réacteur spécifique.

On peut également citer le procédé proposé au début des années 90 par la société DAVY-ZIMMER et revendiqué comme plus économique. Ce procédé diffère notablement du schéma initial car il ne nécessite plus le passage par le **sel N**. Il fait réagir directement l'**hexaméthylène diamine** et l'**adiponitrile**. La préparation de l'**acide adipique** est alors supprimée.



Ce procédé séduisant ne semble pas encore industrialisé.

Voir la figure 4-2

Comme nous l'avons déjà dit, la constante d'équilibre **K_f** présente une valeur non négligeable ce qui conduit à la présence de petites quantités d'eau dans le polymère final à l'équilibre. La figure 4-3 donne la teneur en eau du polymère en fonction de la température et de la pression et la figure 4-4 indique l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température.

Figure 4 - 1

**SCHÉMA D'UNE POLYCONDENSATION CONTINUE CLASSIQUE
POUR LA PRODUCTION DE POLYAMIDE 6-6**

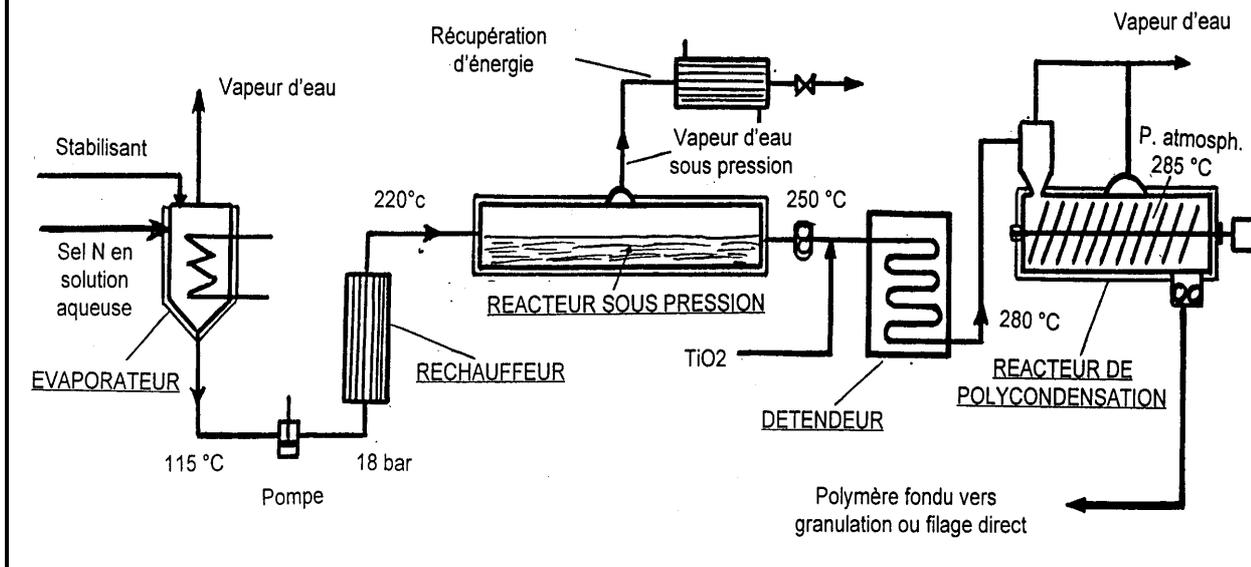
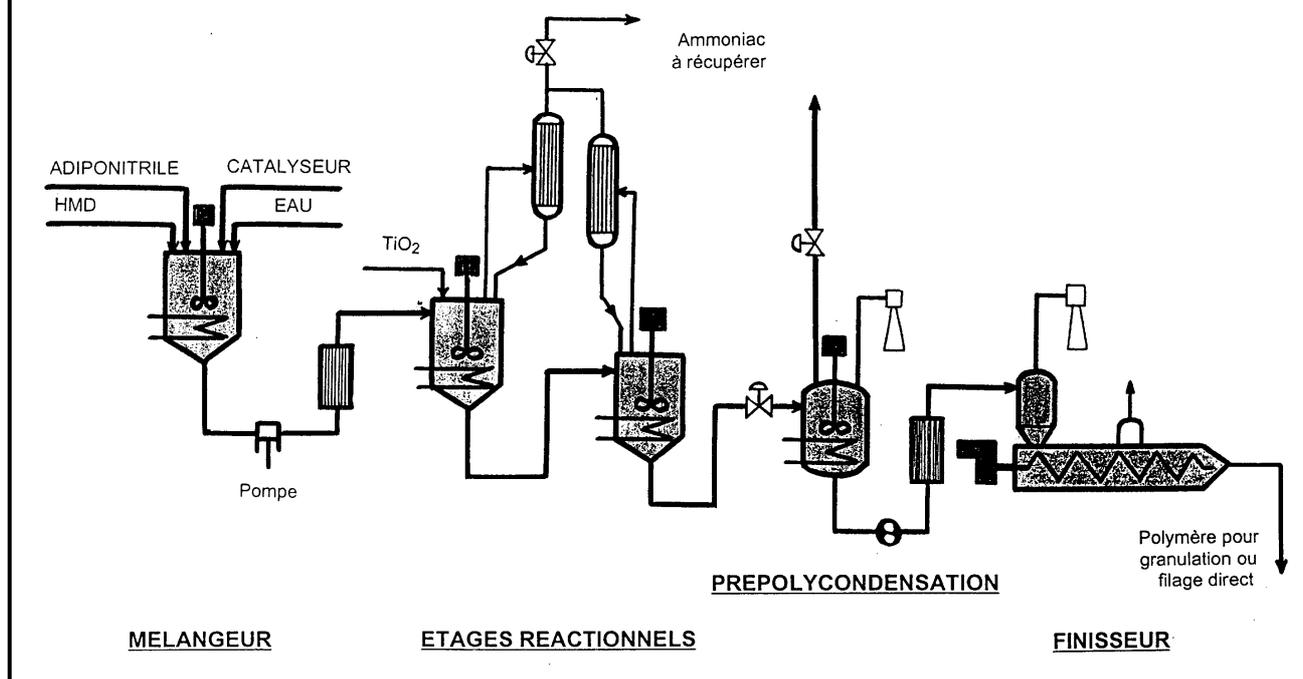


Figure 4 - 2

**EXEMPLE DE PROJET D'INDUSTRIALISATION DU PROCÉDÉ
ZIMMER POUR LA PRODUCTION DE POLYAMIDE 6-6**



Remarque : Le polyamide 6-6 pour utilisations textiles est souvent préparé sous forme de copolymère avec 3 à 5% de caprolactame afin d'améliorer la propreté des réacteurs, la filabilité et l'affinité tinctoriale. Plus récemment (1999) la fabrication de PA 6-6 légèrement ramifié a été proposée, notamment par RHODIA.

2 - 2 - POLYAMIDE 6.

Les figure 4-5 et 4-6 donnent chacune le schéma d'une installation de polymérisation de polyamide 6. On constate qu'elle est nettement plus simple que précédemment, du moins dans la partie polyaddition/polycondensation proprement dite, car il suffit, en fait, de faire passer le **caprolactame** fondu, avec un agent d'ouverture du cycle : **eau, amine,** dans un tube vers 250 à 260°C et sous légère pression. Le processus peut se dérouler dans deux tubes en cascade, le deuxième étant alors en légère dépression.

Le rôle de l'eau, utilisée comme initiateur, est de former l'acide-amino linéaire qui se polycondense ensuite en libérant de l'eau qui sert à nouveau pour l'ouverture d'autres cycles :

Figure 4 - 3

TENEUR EN EAU A L'ÉQUILIBRE DE PA 6-6 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION

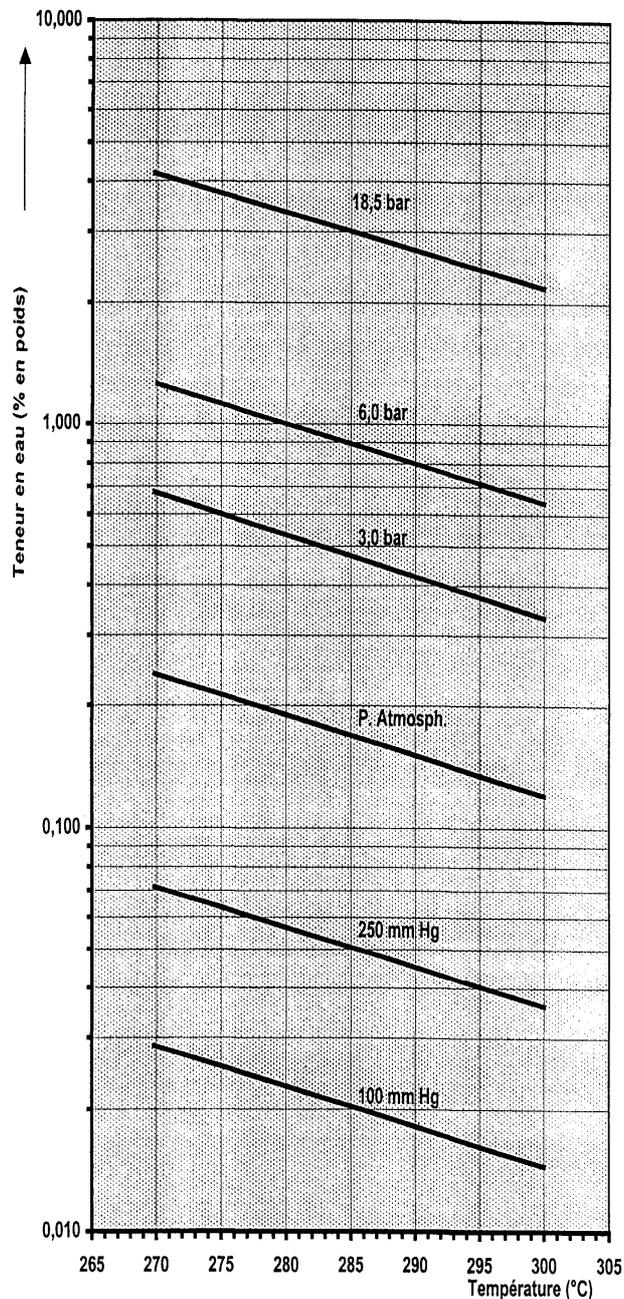
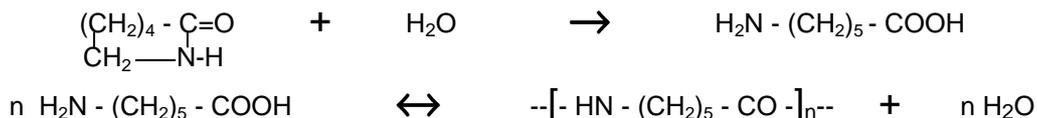
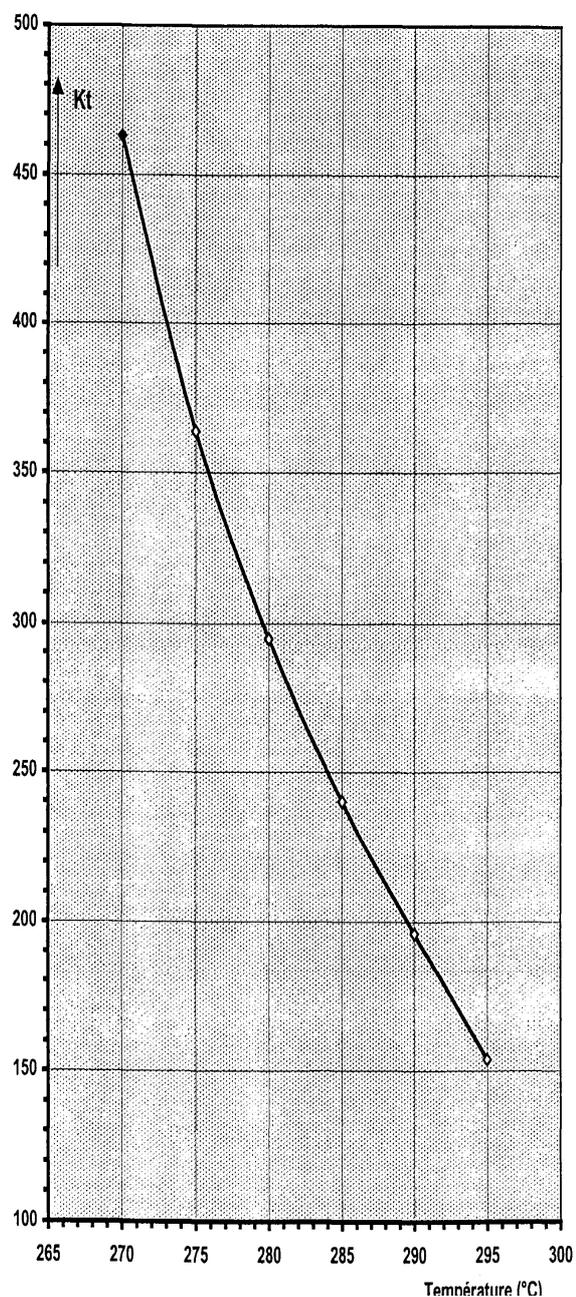


Figure 4 - 4

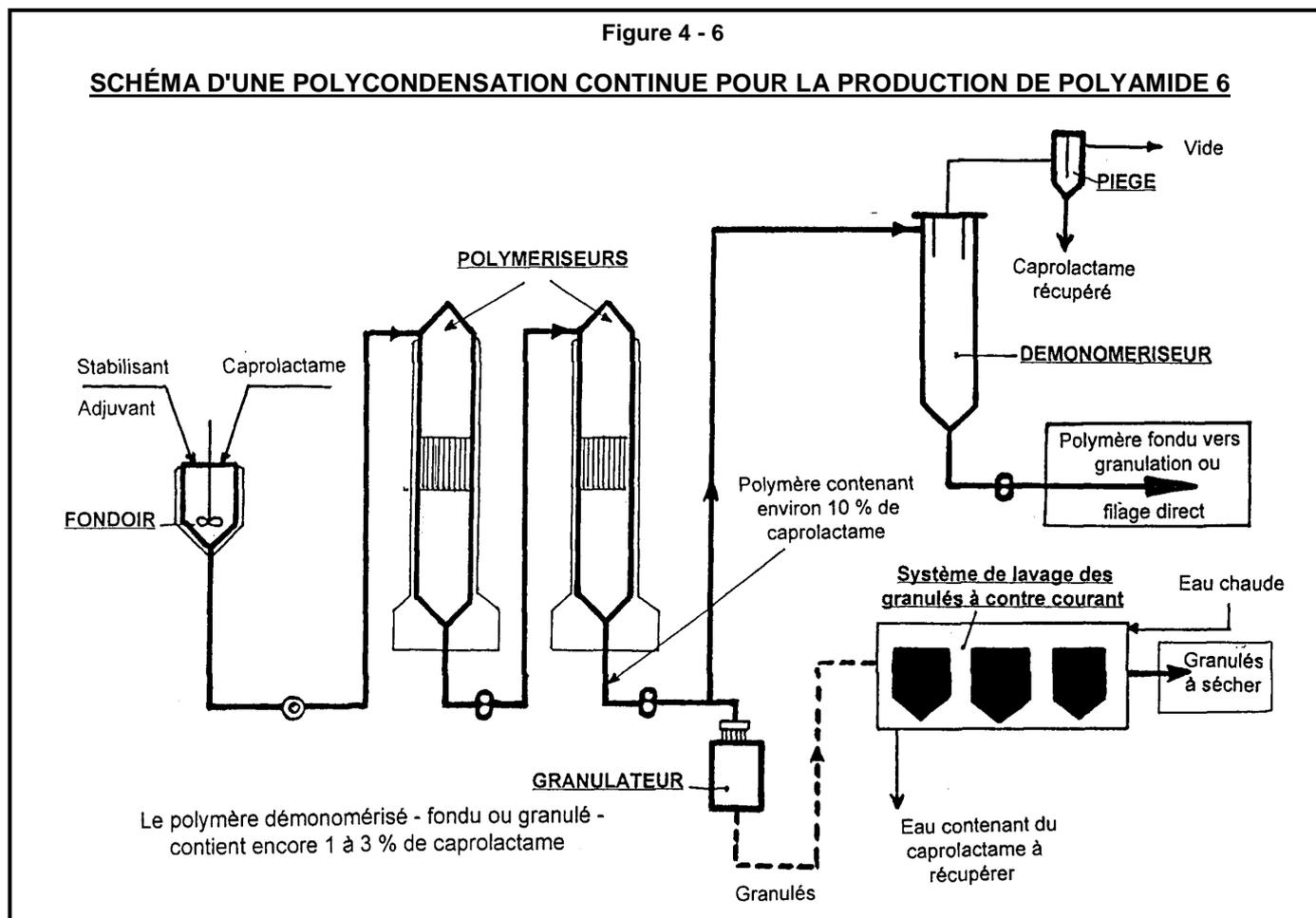
ÉVOLUTION DE LA CONSTANCE DE VITESSE Kt DU PA 6-6 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (D'après OGATA)



Cependant, du fait de la valeur élevée de la constante d'équilibre, le polymère obtenu contient encore plusieurs % de **lactame** monomère. Ce pourcentage peut même dépasser 10%. En fait, il s'agit d'un mélange mono/di/tri et tétramères dans lequel le caprolactame est largement majoritaire (~ 80%). Le dimère est particulièrement dangereux dans les applications ultérieures du fait de son P.F. élevé de 348°C. Cette teneur élevée en monomères constitue un handicap car si l'on veut les éliminer dans le polymère fondu, par distillation sous vide par exemple, il faut opérer très rapidement pour que l'équilibre chimique ne se reconstitue pas. Par contre les techniques d'extraction sur le polymère solide, le plus généralement utilisées, sont évidemment plus lentes et exigent un matériel important;

Figure 4 - 6

SCHÉMA D'UNE POLYCONDENSATION CONTINUE POUR LA PRODUCTION DE POLYAMIDE 6



Le **caprolactame** doit être éliminé dans un système de démonomérisation : par exemple une colonne à film de polymère fondu travaillant sous vide ou une série de colonnes de lavage par l'eau chaude sur le polymère en granulé.

Le lavage / extraction à l'eau chaude des granulé vers 95°C est le procédé industriellement le plus utilisé, soit avec des installations batch soit dans des installations continues. On fait passer successivement sur les granulé de polymère des eaux contenant des concentrations décroissantes en caprolactame (provenant des lavages précédents) pour terminer par de l'eau déminéralisée pure. Le processus est long et dure généralement de 16 à 24 heures. Il conduit à la production de solutions aqueuses diluées en caprolactame (de 6 à 10%) qu'il convient de traiter pour récupérer le monomère

Au cours de la refusion des grains de polymère au moment du filage, il se produit un rééquilibrage entre le polymère et le monomère si le processus de refusion est trop long. Dans certains cas le fil obtenu doit être lavé pour éliminer le monomère qui s'est reformé. Cela n'est évidemment pas valable lorsque le filage est réalisé immédiatement après la polymérisation suivie d'une démonomérisation à l'état fondu.

La figure 4-7 indique :

- D'une part l'évolution de la compétition entre PA 6-6 et PA 6 dans le monde entre 1970 et 1980 (La tendance en faveur du PA 6 se poursuit jusqu'à nos jours avec des fluctuations provoquées par les variations du prix du caprolactame).
- D'autre part la liste des principaux producteurs mondiaux de PA 6-6 en 1990.

On constate par ailleurs un déplacement des sites de production vers l'Asie :

	Tonnage total monde (1000 t)	Pourcentage relatif de la production			
		EUROPE	USA	ASIE	AUTRES
1975	2 468	39	34	16	11
1985	3 441	38	31	22	9
1995	3 911	28	34	32	6

Remarque : La société d'ingénierie POLYMER Engineering GmbH propose depuis le début de l'année 2000 un "multipurpose process" permettant de préparer sur la même installation du PA 6-6 ou du PA 6 selon les besoins. D'après les schémas communiqués, la polycondensation est réalisée dans trois réacteurs en cascade avec lavage en sortie du PA 6. PA 6-6 ou PA 6 sont ensuite séchés puis éventuellement envoyés en post-condensation solide. L'intérêt économique d'un tel procédé mixte reste à démontrer.

Figure 4 - 7

(Sources : QUELLE DMS et CHEMIEFASERN)

LA COMPETITION ENTRE POLYAMIDE 6-6 ET POLYAMIDE 6

	1970			1980		
	1000 t./ an	Pourcentage		1000 t./ an	Pourcentage	
		PA 6-6	PA 6		PA 6-6	PA 6
Europe de l'Ouest	600	52	48	647	47	53
U.S.A.	614	71	29	1 070	67	33
Japon	303	2	98	318	9	91
ASIE sans le Japon	89	26	72	366	10	90
Europe de l'Est	180	5	95	494	2	98
Amérique latine	117	52	48	230	42	58
TOTAUX	1 903	45	55	3 125	38	62

PRINCIPAUX PRODUCTEURS MONDIAUX DE POLYAMIDE 6-6 EN 1990

DU PONT (USA + Canada + EUROPE)	715 000 t./ an
MONSANTO	280 000 t./ an
I.C.I. (U.K. + EUROPE CONTINENTALE)	200 000 t./ an
RHONE POULENC (France + Allemagne + Espagne + Suisse + Brésil)	186 000 t./ an
CHINE	80 000 t./ an
ENKA EUROPE	50 000 t./ an
ASAHI (Japon)	43 000 t./ an
U.R.S.S.	30 000 t./ an
TORAY (Japon)	7 000 t./ an
	<hr/>
	1 591 000 t./ an

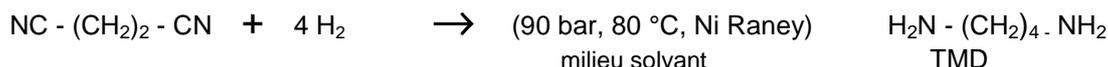
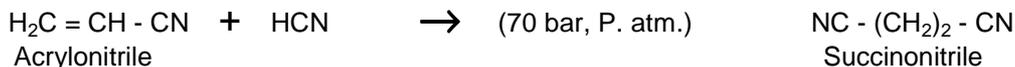
2 - 3 - POLYAMIDE 4-6.

Depuis 1983 la société hollandaise D.S.M. a tenté de promouvoir un nouveau type de polyamide : le polyamide 4-6 sous le nom de STANYL. La production qui a débuté en 1988 - 1989 reste limitée. Cependant la Société AKZO NOBEL Industrial Fibers BV a annoncé en 1997 la relance d'une fibre à usages techniques sous le nom de DIOLON 175 SLC puis STANYLENKA HRST.

Le principal intérêt du PA 4-6 réside dans une cristallinité et un module élevés ainsi qu'une résistance à la chaleur supérieure à celle des PA 6-6 et 6 ce qui peut lui donner des emplois privilégiés dans les fils industriels (airbag - pneumatiques,) et les plastiques (électronique, emballage, automobile,). Le point de fusion est en effet de l'ordre de 285-290°C.

Le polyamide 4-6, ou **polyadipate de tétraméthylène diamine**, est préparé par polycondensation de l'**acide adipique** et du **diamino-1,4-butane** (tétraméthylène diamine ou TMD)

La société DSM synthétise la TMD à partir de l'**acrylonitrile** par hydrocyanation en **succinonitrile** puis hydrogénation du **succinonitrile** en **TMD**. Cet utilisation de l'**acrylonitrile** peut permettre de résorber en partie l'excédent de capacité de ce produit qui peut se présenter dans le monde.



Réaction secondaire : Il se produit au cours de l'hydrogénation une réaction secondaire qui conduit à la formation de pyrrolidine :



Polycondensation :



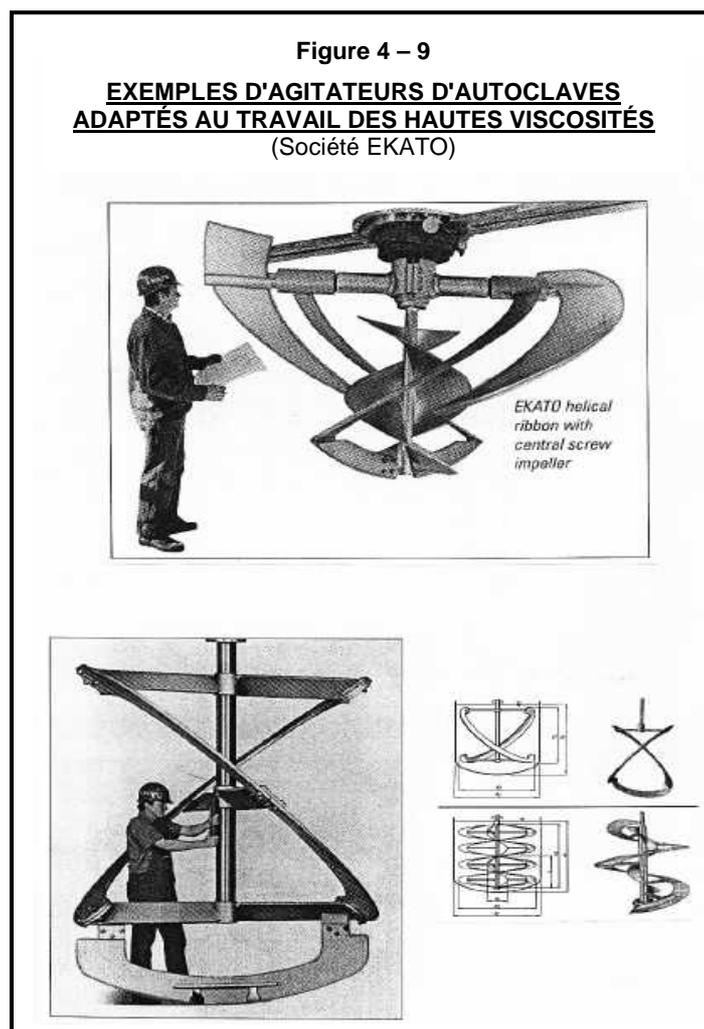
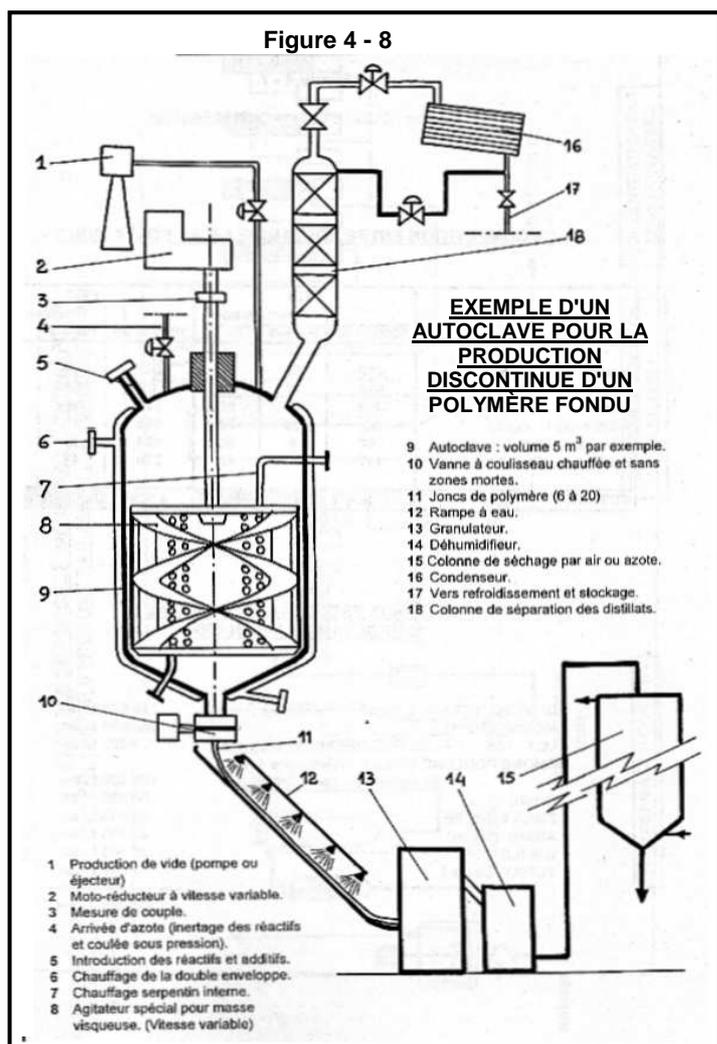
Propriétés comparées annoncées par DSM / AKZO Fiber.

		PA 4-6 (Stanylenka)	PA 6-6	PA 6
Point de fusion	(°C)	env. 300	env. 260	env. 220
Masse volumique	(kg./ m ³)	1180	1140	1140
Température conduisant à une perte de résistance de 7 % après 1 h. de maintien (Conditions de vulcanisation)	(°C)	180	163	150
Résistance à l'hydrolyse à 120°C (perte en % de la résistance initiale après 225 h.)		88	80	-
Ténacité d'un fil industriel	(cN / tex)	8,5	8,5	-
Module à 120 °C	(cN / tex)	20	15	-
Retrait eau bouillante	(%)	5,5	~ 4	-
Retrait air sec à 160 °C	(%)	3	8	-

Malgré des propriétés intéressantes, surtout pour les utilisations industrielles, la mise en œuvre du polyamide 4-6 se heurte à une très faible stabilité thermique à l'état fondu ce qui rend le filage très délicat. Le point de fusion peut être abaissé par élaboration d'un copolymère avec le PA 6 mais les propriétés initiales ne sont pas totalement conservées

Le polyamide 4-6, dont la carrière commerciale est encore récente, ne semble pas encore avoir été l'objet d'installations continues de polycondensation. La figure 4-8 donne un exemple d'autoclave batch adapté à la production de ce type de polycondensats.

Remarque : Le système d'agitation des autoclaves batch dédiés à la préparation des polymères à l'état fondu est très important pour assurer une bonne homogénéité en température et en composition de la masse visqueuse. Les premiers agitateurs en forme d'ancre ont fait place à des systèmes plus élaborés. Des études ont en effet montré qu'avec des agitateurs de type ancre existaient dans la masse en réaction des gradients de température important pouvant atteindre plusieurs degrés. Il en résultait des conditions de polycondensation non homogènes. La conception de nouveaux types d'agitateurs devait donc permettre une homogénéisation axiale et radiale d'une masse de viscosité croissante tout en permettant des démontages et des nettoyages faciles. La figure 4-9 montre des exemples d'agitateurs de la firme EKATO spécialement étudiés pour cette application.



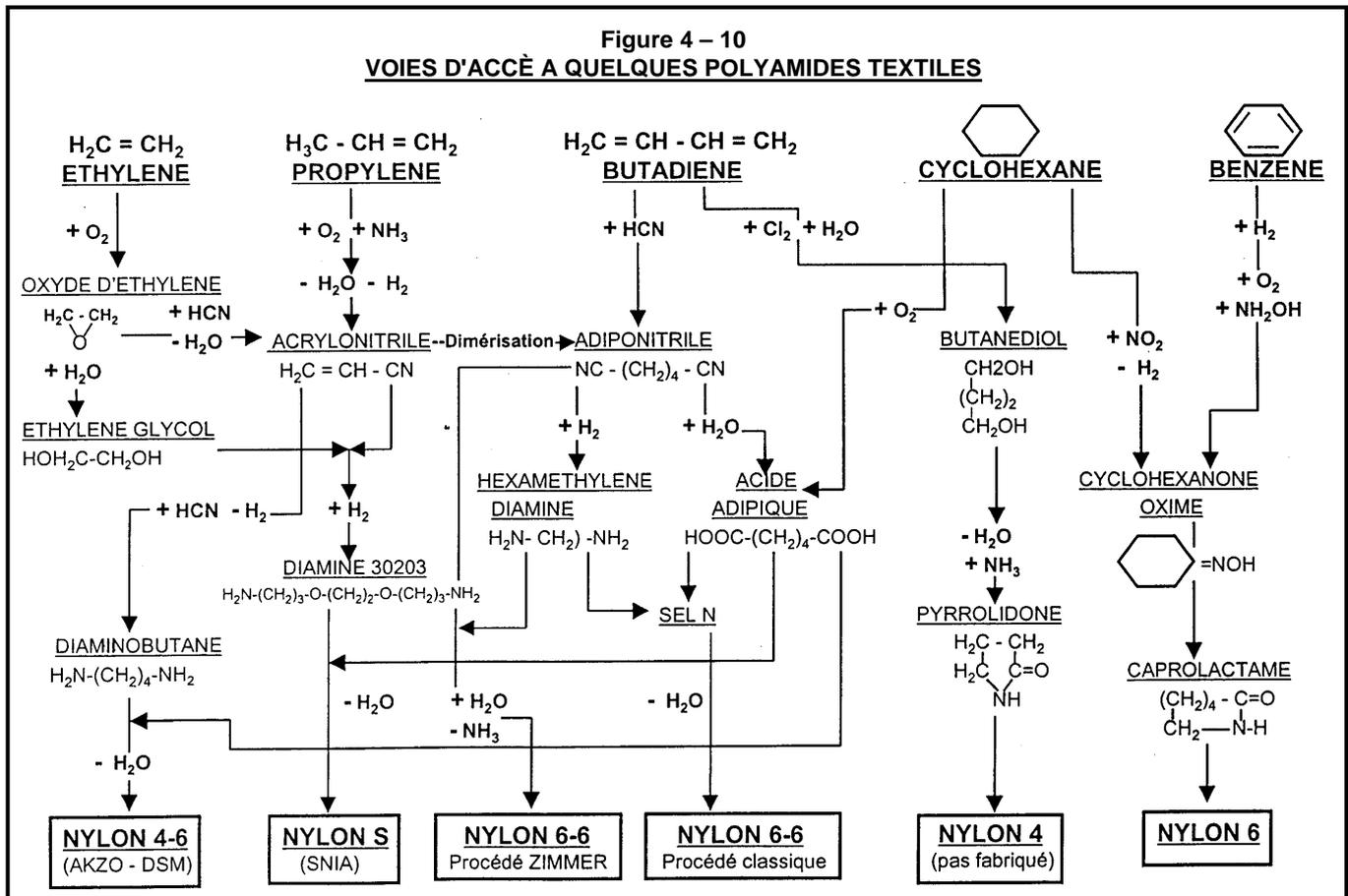
2 - 4 - POLYAMIDE PA 9T.

En 1998 KURARAY (Japon) a annoncé le développement d'une résine polyamide nouvelle caractérisée par une résistance thermique supérieure à 290°C. Cette résine est obtenue en polycondensant l'acide téréphtalique avec une diamine "exotique" : la nonaméthylène diamine ($H_2N - (CH_2)_9 - NH_2$) pour laquelle KURARAY a mis au point un nouveau procédé de fabrication.

Le **PA 9T** n'est pas prévu, au début, pour la fabrication de fibres. La production industrielle doit démarrer vers 2003-2004 à l'échelle de 7 000 t./an.

2 - 5 - DIFFÉRENTES VOIES D'ACCÈS AUX POLYAMIDES.

La figure 4-10 montre un panorama des voies d'accès aux principaux polyamides pour textile, en production, en cours de test ou non industrialisés. On peut noter les nombreuses passerelles entre les produits de base pour conduire à des polyamides différents.



2 - 6 - POLYESTERS.

On doit considérer deux types de procédé selon que l'on utilise comme monomère téréphtalique le **téréphtalate de diméthyle** ou l'**acide téréphtalique**. Nous prendrons comme exemple des différences le cas le plus courant du polyéthylène téréphtalate (P.E.T.).

Voir le schéma général des principes technologiques sur la figure 4-11

Des exemples de propositions pour des réacteurs entrant dans le procédé, faites par des Ingénieries, sont donnés sur les figures 4-12 et 4-13.

2 - 6 - 1 - Préparation du polyester PET à partir de téréphtalate de diméthyle. (D.M.T.)

A partir du DMT on opère avec un excès plus ou moins important de **diol** (classiquement de 1,8 à 2,2 fois) pour remplacer les groupements ester méthylique **-O-CH₃** par des groupements **-O-CH₂-CH₂OH** selon une réaction d'alkoolyse dite "**d'inter échange d'esters**". Cette réaction a généralement lieu en présence de catalyseur (Sels de Zn, Mn, Ca, ...), entre 160 et 230°C. et sous pression atmosphérique ou sous une pression proche.



L'excès de **diol** est ensuite éliminé sous un vide moyen (typiquement $15 \cdot 10^4$ Pa) de façon à obtenir une masse polycondensable. La masse réactionnelle est alors reprise et mise en présence d'un catalyseur (généralement un

composé de Sb et beaucoup plus rarement un composé du Ge ou du Ti). La température est progressivement élevée vers 275 - 285°C et la pression abaissée vers 1 mm. Hg.

Le polycondenseur final est en général un réacteur horizontal apte à fournir des couches minces sur des masses très visqueuses à l'aide de dispositifs variés et complexes dont la figure 4-13 donne un exemple. La vitesse apparente de la polycondensation à une température donnée est, en effet, d'autant plus rapide que le trajet dans la masse visqueuse que doit parcourir le produit volatil de la réaction (eau ou éthylène glycol) est court, d'où l'intérêt de couches minces.

La figure 4-14 montre un exemple de réacteur de polycondensation sous vide encore plus complexe de la firme LIST (Suisse) qui présente l'avantage d'être auto nettoyant et bien adapté aux viscosités élevées (> 1000 Pa.s)

Le polymère fondu est extrait du réacteur sous vide à l'aide d'une pompe spéciale à engrenages. Le maintien d'une étanchéité parfaite vis à vis des entrées d'air est fondamental pour l'obtention d'un polymère de bonne qualité et non coloré.

La réaction de polycondensation peut se schématiser de la façon suivante :

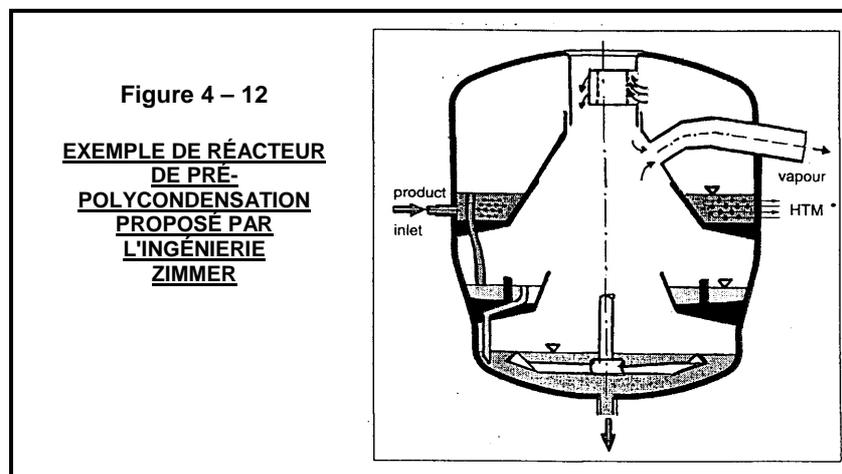
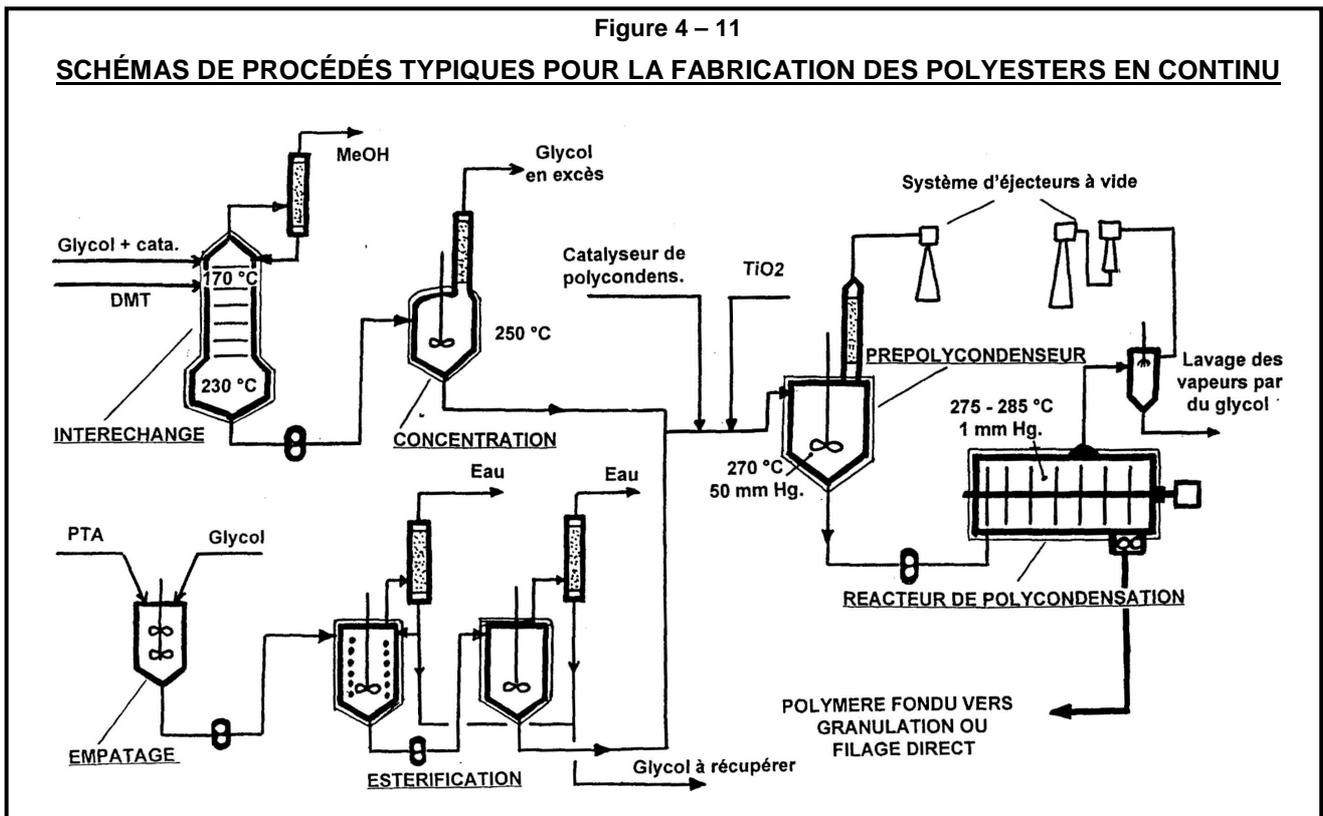
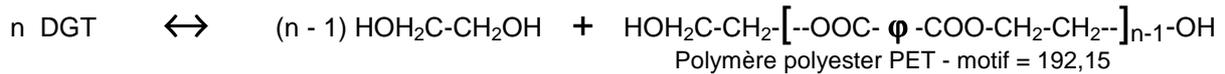


Figure 4 – 13

**SYSTÈME D'AGITATION D'UN RÉACTEUR DE POLYCONDENSATION POLYESTER
DE 600 tonnes/jour PRÉSENTÉ PAR INVENTA-FISHER (Suisse) - 1999**

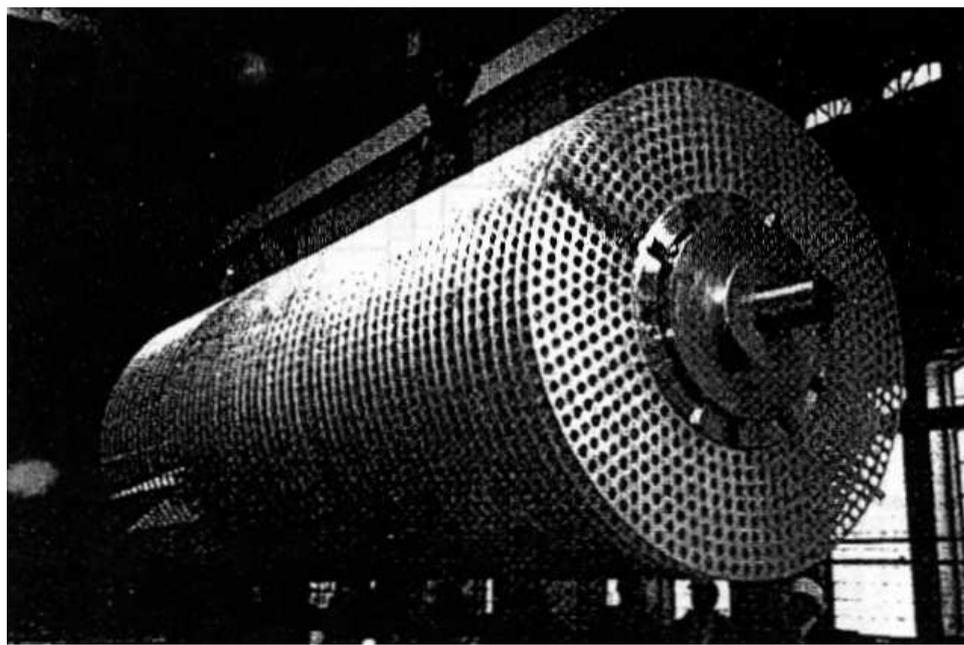
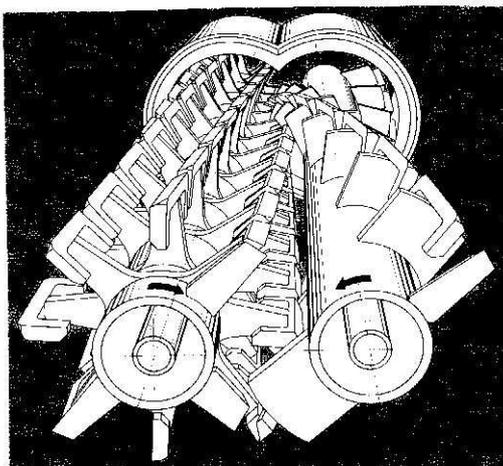
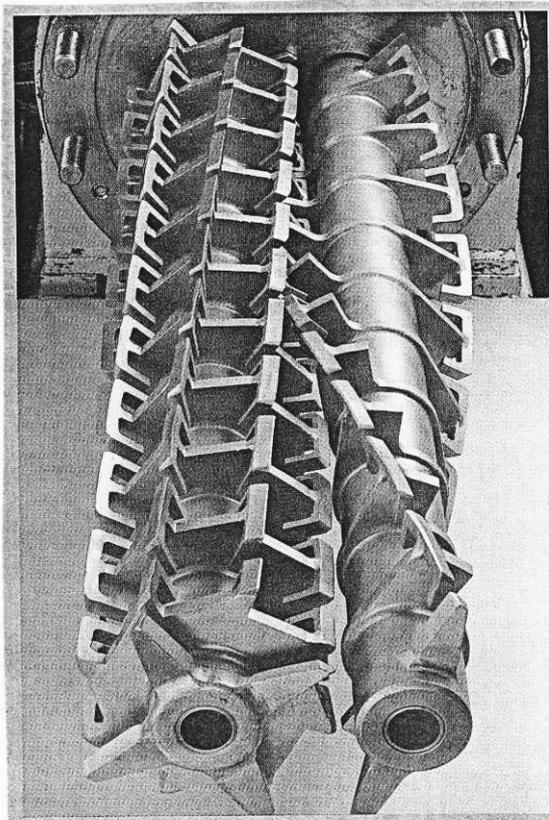


Figure 4 – 14

**EXEMPLE DE RÉACTEUR DE
POLYCONDENSATION POUR HAUTES
VISCOSITÉS (> 1000 Pa.s)**

(Sté LIST – Suisse)

Toutes les surfaces internes sont raclées
et autonettoyantes



Dans les procédés modernes les diols distillés sont immédiatement réutilisés dans le processus, éventuellement après une rectification interne au procédé, de sorte qu'on n'obtient pas d'effluents à régénérer.

Il faut noter qu'un polymère élaboré à partir de DMT ne doit contenir normalement que des groupements terminaux (G.T.) hydroxyle --OH. La présence de G.T. --COOH acide provient essentiellement de dégradations parasites. Par contre il est normal qu'un polyester préparé à partir d'acide téréphtalique contienne des groupements terminaux acides, ceux-ci résultant de la polycondensation normale entre groupements hydroxyle et groupements acide.

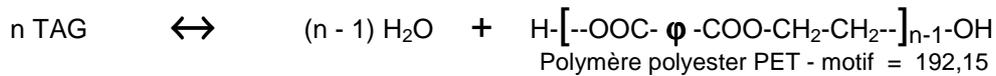
2- 6 - 2 - Préparation du polyester PET à partir d'acide téréphthalique. (P.T.A.)

Le rapport molaire initial [diol / diacide] est très variable selon les multiples procédés en exploitation. Il peut être faible (par exemple 1,15) ou élevé (par exemple supérieur à 2,0). La réaction porte le nom "**d'estérification directe**". Elle se déroule soit sous pression atmosphérique soit sous une pression de quelques bar mais toujours à une température supérieure à celle de la réaction d'inter échange d'ester soit de 240 à 275°C. Elle ne nécessite pas en général de catalyseur. Par contre un catalyseur est indispensable pour une estérification avec du propanediol et du butanediol. On utilise généralement alors un catalyseur au **Ti** qui curieusement ne provoque pas de colorations parasites, ce qui n'est pas le cas avec l'éthylène glycol.

Pour un procédé théorique sans aucun excès de diol on aurait :



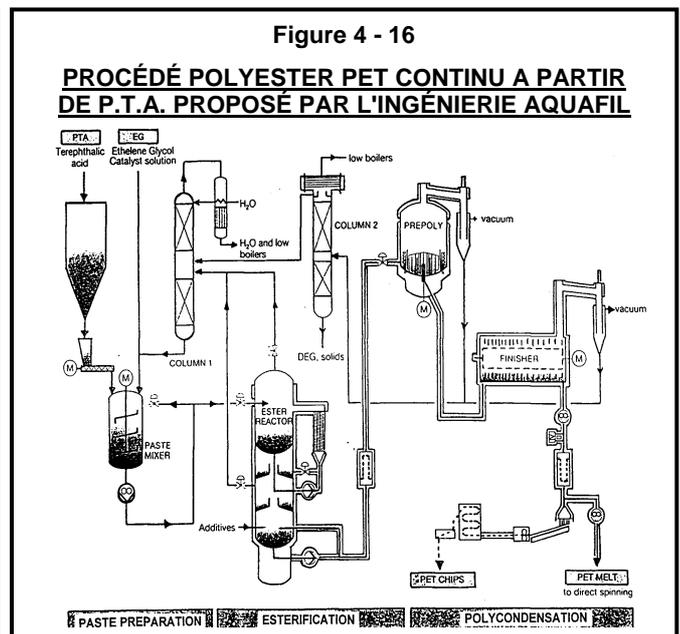
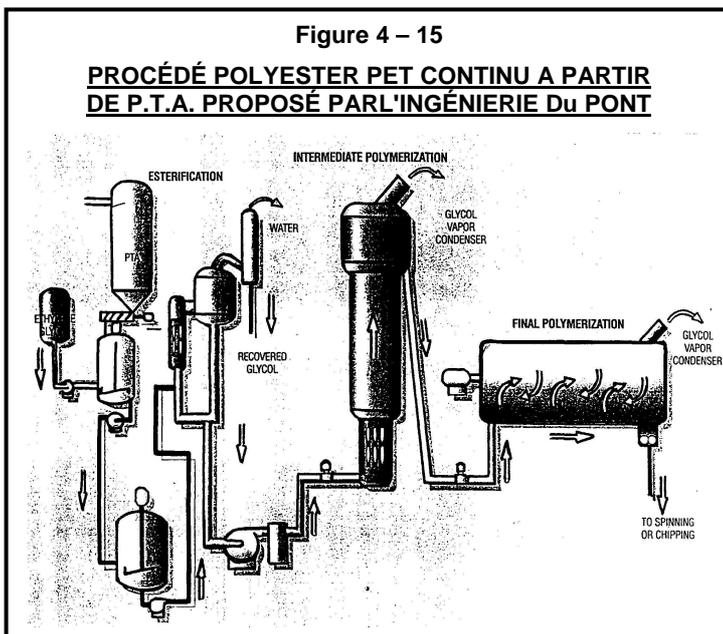
Après élimination éventuelle de l'excès de diol on obtient une masse polycondensable qui est traitée en utilisant des technologies identiques à celles décrites précédemment. Cependant le processus diffère dans le mécanisme de la polycondensation qui implique essentiellement un dégagement d'eau, plus facile depuis une masse visqueuse qu'un dégagement d'éthylène glycol moins volatil. La cinétique apparente est de 10 à 15% plus rapide.



Les polymères issus de PTA présentent théoriquement une balance équilibrée entre les groupements terminaux --COOH et --OH. Dans ce cas la teneur en G.T. --COOH n'est donc pas systématiquement le reflet d'une dégradation mais peut être le signe d'un déroulement normal des réactions.

Etant donné l'extension mondiale des procédés à partir d'acide téréphthalique de nombreuses configurations de procédés continus sont proposées par les ingénieries spécialisées, avec un nombre variable de réacteurs (de 3 à 5) de plus ou moins grande complexité interne, pour aboutir au même polymère. Les figures 4-15, 4-16 et 4-17 montrent trois de ces configurations.

Un schéma de préparation du polybutylène téréphthalate (P.B.T.). est par ailleurs donné sur la figure 4-18



2 - 6 - 3 - Procédé avec étape finale de polycondensation à l'état solide.

Du PONT a présenté en 1999 un nouveau concept de procédé de préparation de PET, surtout adapté à la préparation de polymère polyester PET pour bouteilles, qui évite le montage de finisseurs sous vide complexes et coûteux. Un prépolymère, de degré de polycondensation 20 à 30, est préparé de façon classique en phase fondue puis il est solidifié et cristallisé selon un procédé propre à Du PONT. A ce stade l'obtention de chips cristallisés et facilement manipulables est en effet difficile. Ces chips sont alors polycondensés à l'état solide sous pression atmosphérique (d'azote ?).

Le temps nécessaire pour obtenir une masse moléculaire convenable est beaucoup plus long que pour une polycondensation en phase fondue, mais l'investissement et la maintenance sont nettement plus intéressants. Par ailleurs il est revendiqué une répartition moléculaire plus resserrée et un taux plus faible de trimères cycliques qu'avec les procédés conventionnels. Le procédé dit **NG3** est commercialisé par l'ingénierie FLUOR DANIEL.

Figure 4 - 17

PROCÉDÉ CONTINU DE PRÉPARATION DE POLYESTER PET A PARTIR DE P.T.A. PROPOSÉ PAR L'INGÉNIERIE KANABO (Japon)

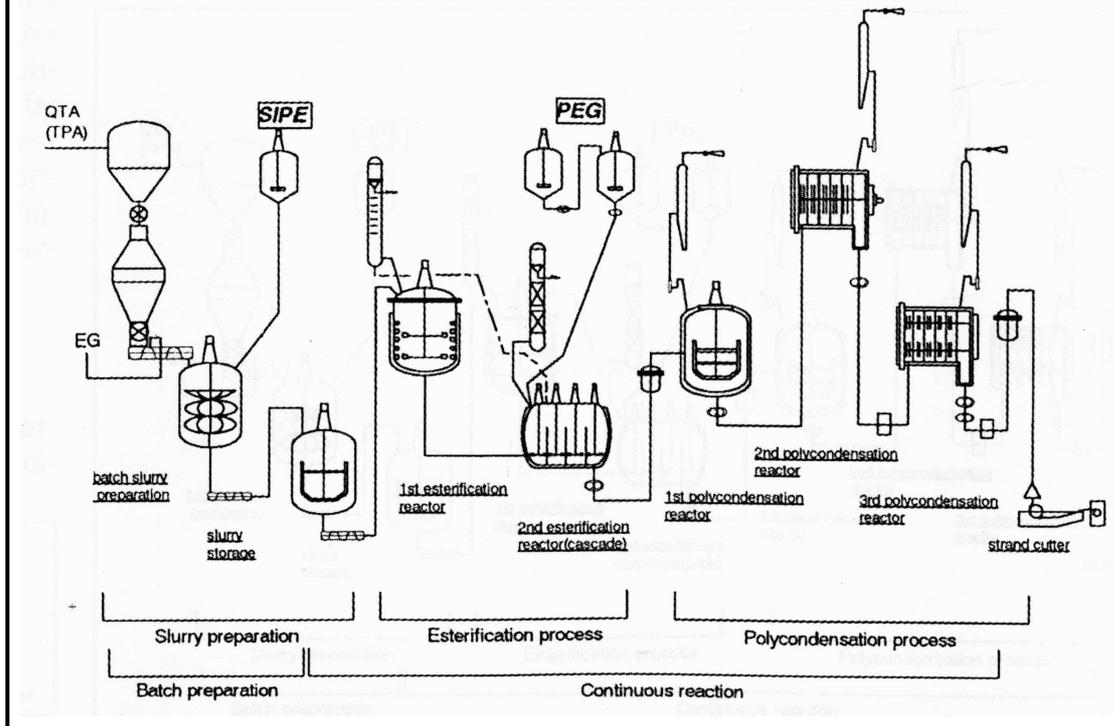
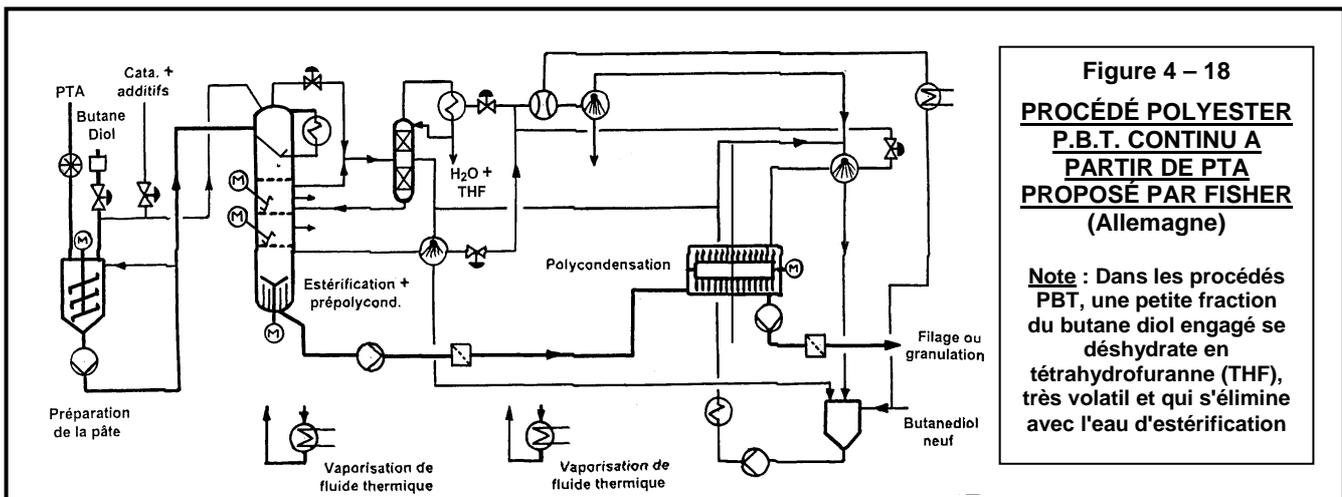


Figure 4 - 18

PROCÉDÉ POLYESTER P.B.T. CONTINU A PARTIR DE PTA PROPOSÉ PAR FISHER (Allemagne)

Note : Dans les procédés PBT, une petite fraction du butane diol engagé se déshydrate en tétrahydrofurane (THF), très volatil et qui s'élimine avec l'eau d'estérification



2 - 6 - 4 - Préparation du polyester PTT à partir d'acide téréphtalique (P.T.A.)

Un procédé industriel a été développé conjointement par le groupe SHELL et l'ingénierie LURGI-ZIMMER pour préparer le PTT à partir du propanediol-1,3 et de l'acide téréphtalique. Une unité est en construction à ALTAMIRA (Mexique) qui devrait produire 115 000 t./an à partir du début de 2001. Nous n'avons pas de détails sur le procédé.

Le polymère est actuellement vendu sous le nom de CORTERRA.

Les fibres produites auront des utilisations en tapis et en textile, avec un toucher, un confort, une élasticité et une tenue des colorants qui sont revendiqués supérieurs aux polyamides, au polyester et aux polyacryliques.

Les prévisions à 2010 portent sur une production de 1 million de tonnes (Info Chimie Magazine No 404 - Janvier 1999)

2 - 6 - 5 - Progrès dans la catalyse de la polycondensation des polyesters.

En Mars 1999 le groupe AKZO NOBEL, maintenant ACORDIS, a annoncé la mise au point d'un nouveau catalyseur pour la polycondensation des polyesters. Ce catalyseur, dénommé **C-94**, est un copolymère TiO_2/SiO_2 avec un rapport Ti/Si de l'ordre de 9:1. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche et fine ($< 10\mu m$) facilement dans un diol et non sensible à l'humidité. Son activité serait de 6 à 8 fois supérieure à celle du classique Sb_2O_3 . AKZO NOBEL donne les comparaisons suivantes faites sur la préparation du polyester P.E.T.:

Type de catalyseur utilisé	C-94	Sb ₂ O ₃
Quantité introduite (ppm)	100	400
Température max. de polycondensation (°C)	290	290
Durée de polycondensation (min.)	75	136
Viscosité relative obtenue	1,65	1,64
Groupements terminaux -COOH (moles/t)	18,8	18,7
Teneur en diéthylène glycol (%)	1,50	1,77
Coloration du polymère obtenu		
L	79,18	74,71
a	-1,97	-2,41
b	5,64	5,45

Ce type de catalyseur permettrait de résoudre le problème de la pollution de type métaux lourds provoqués par l'utilisation des dérivés de l'antimoine (rejet au cours des processus de polycondensation et de teinture des tissus). Son efficacité reste à démontrer par les autres producteurs de polyester.

La capacité de production du C-94 a été annoncée à 10 tonnes/an en 1999 (correspondant à la fabrication de 160 000 t. de P.E.T.) pour un prix de 120 DM/kg (environ 62 €/kg)

Par ailleurs, en 2001, l'ingénierie ZIMMER AG a annoncé le lancement d'un catalyseur exempt de Sb et baptisé **ECOCAT T** pour la préparation de polymère pour textile et **ECOCAT B** pour les polymères bouteilles. Il serait constitué par des alcoolates de Ti, Ge, Sn et Zr fixés sur un support à grande surface spécifique (> 500 m²/g) L'efficacité de 5 ppm de Ti de ce catalyseur serait identique à celle de 250 ppm d'un catalyseur classique à l'antimoine. Les caractéristiques suivantes sont données :

	Catalyseur			
	Sb	TiO ₂	TiSi	Ecocat B
Concentration en ppm	250	90	40	5
Efficacité basée sur Sb	1	2,7	6,25	50
gpts COOH en mmol/g	19	20	17	15
Coloration L*	69	67	68	67
Coloration b*	1,5	4	2,5	0,5

On peut également signaler des tentatives de catalyse par de l'oxyde de titane micronisé.

2 - 6 - 6 - Polyesters et biotechnologies.

On citera pour mémoire l'annonce faite en 1997 par une équipe de chercheurs du M.I.T. (U.S.A.) de la mise au point d'un procédé de préparation du **polyhydroxybutyrate de ??** (P.H.B.), biodégradable, en utilisant la bactérie **Escherichia coli**. En optimisant les variables expérimentales, dans un réacteur sous vide, la bactérie peut produire jusqu'à 2 grammes de PHB par heure et par litre de solutions nutritives riches en éléments carbonés.

Par ailleurs, toujours en 1997, l'équipe française du Centre de recherche sur les biopolymères artificiels (CRBA) a annoncé la préparation de polyesters aliphatiques biodégradables dérivés des **acides L- et D- lactiques** : CH₃-CHOH-COOH, et de l'**acide glycolique** : HO-CH₂-COOH. La dégradation de ces polymères serait très complexe car les objets massifs se dégraderaient plus vite que les petits objets.

2 - 6 - 7 - Remarque.

Les polymères fondus sortant des installations de polycondensation peuvent être, soit envoyés directement dans des installations de conformation textile décrites dans un chapitre suivant, soit être refroidis et transformés en granulés (autres dénominations : "chips" ou "cachous" ou "pellets") solides et transportables. Le polymère fondu sortant des réacteurs est alors extrudé sous forme de joncs qui sont coupés à des dimensions régulières et précises qui dépendent en partie de l'usage futur des granulés : Par exemple 4x4x2 mm pour une refusion simple nécessaire à une conformation par filage et 2,5 x 2 x 2 mm pour une post condensation à l'état solide qui exige une grande surface spécifique (Voir l'annexe deux de ce chapitre quatre)

CAPACITÉS DES 20 PREMIERS PRODUCTEURS MONDIAUX DE POLYESTER EN 1995 (Source PCI)

	Firme	Pays	1000 t.		Firme	Pays	1000 t.		Firme	Pays	1000t .
1	TREVIRA	USA/alem.	1709	8	HUALON	Taiwan	533	15	TUNTEX	Taiwan	404
2	Du PONT	USA	1105	9	WELLMAN	USA	520	16	CHEIL SYNTH	Sud Corée	320
3	EASTMAN	USA	1026	10	TORAY	Japon	490	17	RELIANCE	Inde	290
4	NAN YA	Taiwan	932	11	SAMYANG	Sud Corée	415	18	KOHAP	Sud Corée	290
5	TEIJIN	Japon	631	12	SHINKONG	Taiwan	404	19	Khimvolokno	Russie	276
6	YIZHENG	Chine	600	13	SUNKYONG	Sud Corée	336	20	SHELL	USA	235
7	FAR EASTERN	Taiwan	600	14	ICI	GB	335				

On notera que ICI a été racheté par Du PONT en 1997 et que TREVIRA a été restructuré en 1998.

2 - 7 - POLYACRYLONITRILE.

On peut réaliser la polymérisation de deux façons :

* Soit dans un milieu organique tel que le **DMF** (diméthylformamide) qui constitue un solvant du polymère. On obtient directement un collodion utilisable et de bonne pureté. La réaction est initiée par exemple par du **chlorure de benzoyle**. Elle est cependant beaucoup plus lente qu'avec la méthode suivante et elle exige un volume réactionnel de 10 à 15 fois supérieur. On peut citer comme procédés typiques le procédé SNIA Viscosa et le procédé WOLPRYLA (ex RDA et maintenant arrêté).

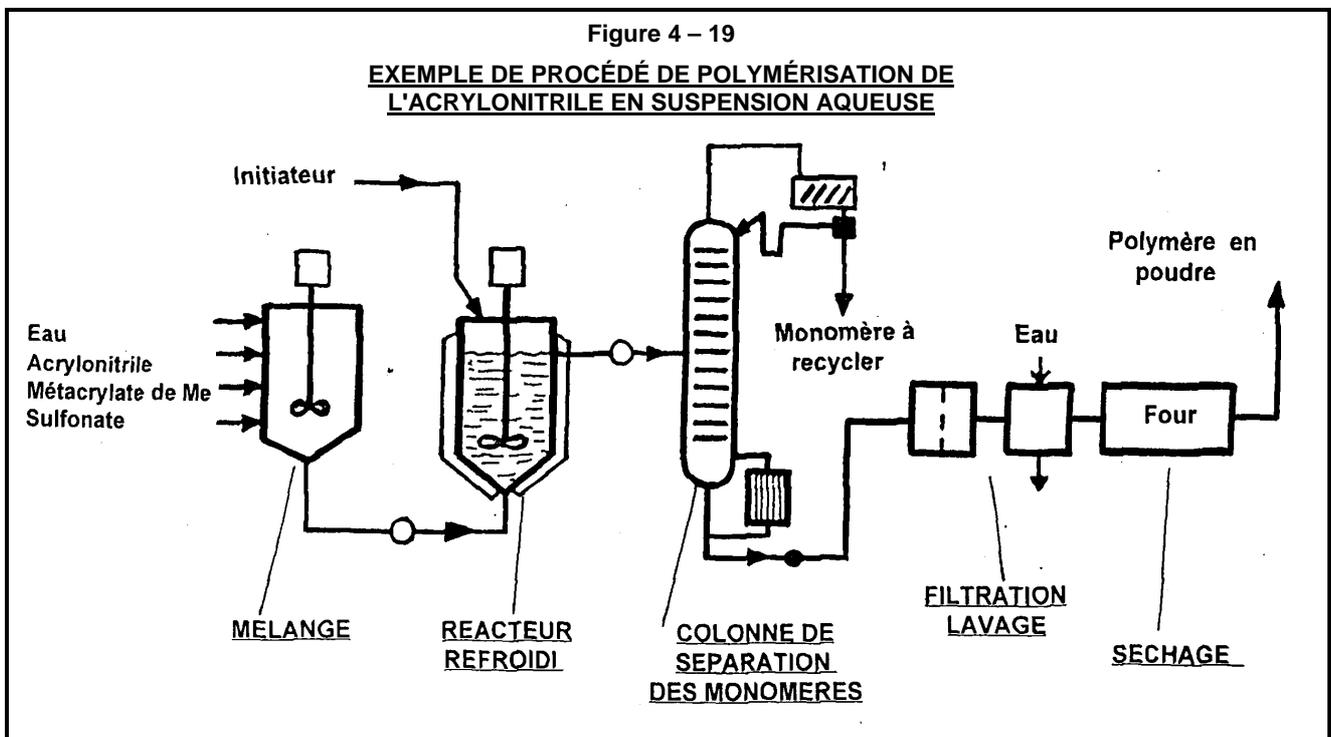
* Soit en milieu aqueux. L'**acrylonitrile**, et éventuellement un second monomère, sont placés en solution aqueuse avec un tiers corps qui apporte des sites acides pour faciliter la teinture ultérieure avec des colorants basiques : **acide itaconique, vinyloxybenzène sulfonate de K, styrène, sulfonate de Na,** . La solution aqueuse est envoyée dans un ou plusieurs réacteurs agités en cascade, en présence d'un initiateur tel qu'un **sel ferreux** et un **système redox**. La polymérisation est exothermique et la masse réactionnelle doit être maintenue par refroidissement en dessous de 60 - 65°C pour éviter le jaunissement du polymère qui précipite au fur et à mesure de sa formation. Les monomères non entrés en réaction sont éliminés par exemple par distillation. Le polymère est ensuite séparé par filtration ou centrifugation, lavé à l'eau et séché.

Le polymère se présente alors sous la forme d'une poudre blanche très fine dont les dimensions des particules sont comprises entre 15 et 50 µm

Un type possible de procédé est donné sur la figure 4-19

Le tableau ci-après donne les dix principaux fabricants mondiaux de fibre acrylique en 1995 (Source : Chemical Fiber International 4/96 - Vol 46, 1996 - d'après une étude de MONTEFIBRE)

Producteur	Pays	Capacité (1000 t./ an)	Pourcentage
1 - MONTEFIBRE	Italie - Espagne	350	11,6
2 - COURTAULDS-HOECHST	UK - Espagne Allemagne	200	6,6
3 - AKSA	Turquie	190	6,3
4 - BAYER	Allemagne	185	6,1
5 - MONSANTO	U.S.A.	152	5,0
6 - HANIL	Corée du Sud	120	4,0
7 - MITSUBISHI	Japon	102	3,4
8 - ASAHI	Japon	100	3,3
9 - FORMOSA PLASTIC	Taiwan	100	3,3
10 - TAE KWANG	Corée du Sud	80	2,6
Capacité des 10 premiers		1579	52,2 %
Capacité mondiale totale		3026	100,0 %



2 - 8 - POLYPROPYLÈNE.

La mise au point de procédés performants conduisant majoritairement à la forme isotactique (iPP) est relativement récente et date de la fin des années 70 :

* Les procédés de première génération : MONTEDISON et HERCULES , de la fin des années 50, étaient complexes et d'un rendement médiocre en forme isotactique, la seule intéressante pour les fibres textiles.

* Deux procédés de seconde génération sont ensuite apparus dans les années 60 : Procédé BASF NOVOLEN en phase gazeuse et procédé PHILLIPS Petrochem. en phase **propylène** liquide. Ces procédés utilisaient des catalyseurs à base de $MgCl_2$ ne permettant pas de dépasser un rendement de 85 à 90% en forme iso. et avec des problèmes d'élimination des résidus catalytiques.

* Les procédés récents de troisième génération résultent des travaux qui ont suivi la crise de l'énergie des années 70. Apparus industriellement à la fin de ces années 70, ces procédés se caractérisent par des catalyseurs complexes de grande activité sur la cinétique et très stéréospécifiques On peut retenir deux procédés schématisés sur la figure 4-20 :

- Procédé de HIMONT dénommé SPHERIPOL qui opère en phase liquide à 60 - 80°C sous 25 à 35 bar avec précipitation de la forme isotactique.
- Procédé de UNION CARBIDE / SHELL dénommé UNIPOL PP qui opère en phase vapeur.

Dans les deux cas on obtient un polymère solide de 165°C de point de fusion et de 920 à 940 kg./ m³ de masse volumique (forme compactée)

Plus récemment, à partir de 1996 / 1997, sont apparus industriellement les catalyseurs dits "**métallocène**" qui conduisent à une distribution moléculaire nettement plus étroite que les classiques catalyseurs ZIEGLER-NATTA.

Le premier catalyseur métallocène pour le iPP est en fait un co-catalyseur préparé en 1985 par H. BRINZINGER. Il était composé de Méthyl alumoxane (MAO) et d'Éthylène-bis (1,2,3,4-tétrahydroindényl-1) zirconium

Plusieurs types de métallocène sont apparus depuis et au début des années 90 de gros progrès ont été faits dans ce domaine de la catalyse hétérogène. Il faut savoir que près de la moitié des polymères produits dans le monde, soit environ 100 millions de tonnes par an, sont des polyoléfinés, issues à 80% de la catalyse hétérogène. Associé au MAO on a des composés du type :

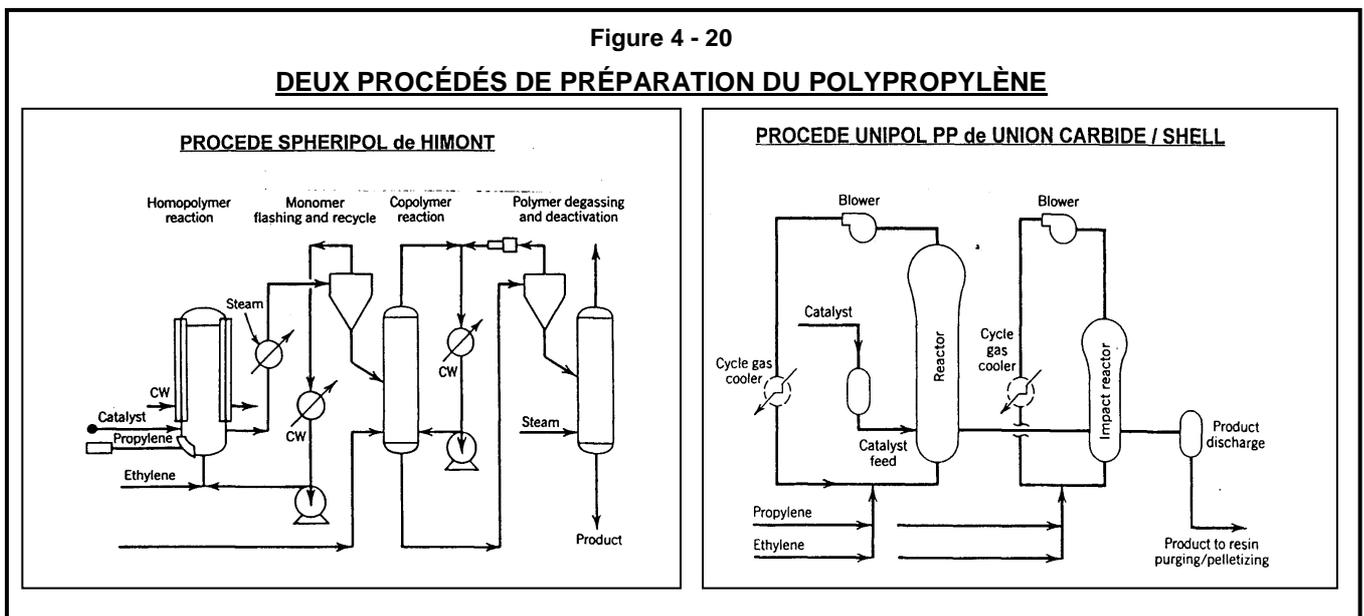


La société TARGOR (Allemagne) a modifié ses installations de WESSELING, en phase gazeuse, pour produire 60 000 t./an de PP métallocène à partir de la mi-1999. Ce type de polypropylène rend possible des filages à haute vitesse de filaments de titres très fins (Voir le chapitre consacré au filage)

Par ailleurs Du PONT a annoncé (Chimie Ebdo - 22 Juin 1998) la mise au point d'une nouvelle classe de catalyseurs pour polyoléfinés baptisé "VERSIPOL", basée sur "du palladium ou du nickel cationique possédant des "coordinats α -diimine volumineux". Ces catalyseurs permettraient de réaliser à la demande les structures désirées pour le polymère. Aucune application concrète au P.P. n'est encore citée.

Les leaders mondiaux de la préparation du PP (tous usages) étaient à fin 1999 :

SHELL/BASF (Montell + Targor)	capacité : 5 600 kt/an
BP/AMOCO/ARCO (+ 50% Appyl)	" 1 942 kt/an
TOTALFINA (+ 50% Appyl)	" 1643 kt/an
BOREALIS	" 1300 kt/an
EXXON/MOBIL	" 1200 kt/an

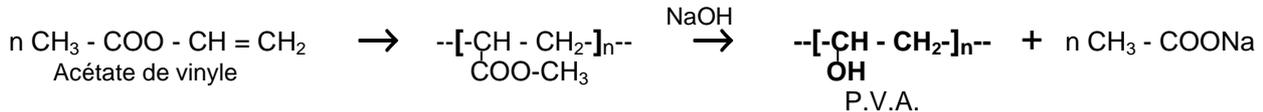


2 - 9 - ALCOOL POLYVINLIQUE (P.V.A.)

Ce polymère est exclusivement fabriqué au Japon par KURARAY (Kuralon), UNITIKA (Vinyon) et NITIVI (Solvron) en assez faible quantité, mais sa résistance aux bases, aux acides et aux intempéries permet d'obtenir des fibres convenant à des conditions d'utilisation difficiles.

Le P.V.A. a été découvert en 1924 par les allemands W.O. HERMANN et W. HAENEL mais leur polymère était soluble dans l'eau. En 1939 le Japon concrétisa les recherches menées dans le monde en débutant la fabrication d'une fibre de P.V.A. insoluble dans l'eau.

Le polymère est obtenu par saponification à la soude de l'acétate de polyvinyle, lui-même résultant de la polymérisation de l'acétate de vinyle en solution dans le méthanol et en présence d'acétate de zinc comme catalyseur. Le P.V.A. est obtenu sous forme d'un précipité blanc qui est filtré et lavé.



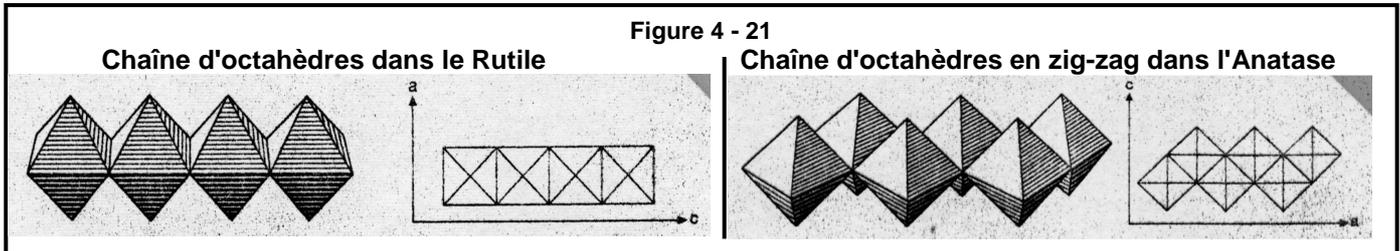
3 - MATIFICATION DES POLYMÈRES A USAGES TEXTILES.

Une forte proportion du tonnage des polymères fabriqués pour les usages textiles (**polyamides, polyesters, polyacrylonitrile, ...**) est réalisé avec une incorporation d'un agent de matification minéral ("delustrant" en anglais) pour éviter l'effet de brillance, sur des vêtements par exemple, que l'on obtient avec des fils et des fibres à partir des polymères purs plus ou moins transparents ou opalescents.

On utilise très généralement un **oxyde de titane (TiO₂)**, spécialement préparé pour cet usage, et très différent des oxydes de titane qui constituent l'essentiel de la production mondiale et qui sont majoritairement destinés à la pigmentation des peintures.

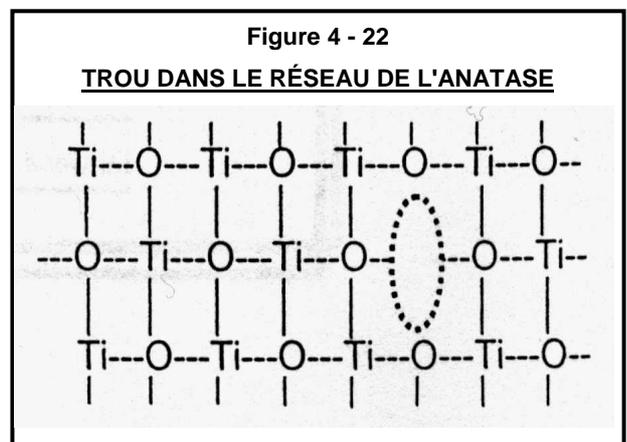
En effet :

- **a)** L'abrasivité du délustrant pour textile doit être minimale pour éviter les dégradations par frottement dues aux multiples passages sur des guides et des organes céramiques ou métalliques pendant la transformation des fils et des fibres jusqu'aux articles finaux. On utilise la forme cristalline ANATASE moins dure que la forme RUTILE. La figure 4-21 montre les structures cristallines des deux variétés dans lesquelles un atome de Ti est entouré de 6 atomes d'oxygène.



- **b)** La taille moyenne des particules d'oxyde de titane doit être très faible pour rester peu conséquente vis à vis des diamètres des filaments textiles élémentaires. La valeur moyenne de la distribution granulométrique doit se situer entre 0,3 et 0,5 µm. au maximum et la queue de distribution ne doit pas comporter de particules ou agrégats dépassant 1 µm. L'élimination des particules indésirables se fait classiquement par décantation lente, et plus récemment par centrifugation.
- **c)** La structure cristalline ANATASE étant plus lâche que celle de la forme RUTILE, il se produit des trous dans le réseau tridimensionnel, (Voir la figure 4-22 ci-contre), trous qui peuvent être comblés par de l'oxygène. Le TiO₂ se comporte alors comme une sorte de "pompe à oxygène" qui participe aux réactions de dégradation thermo - oxydante du polymère environnant, ainsi qu'à une diminution de la stabilité à la lumière (essentiellement sous l'action des U.V.) par la production de radicaux libres oxygénés.

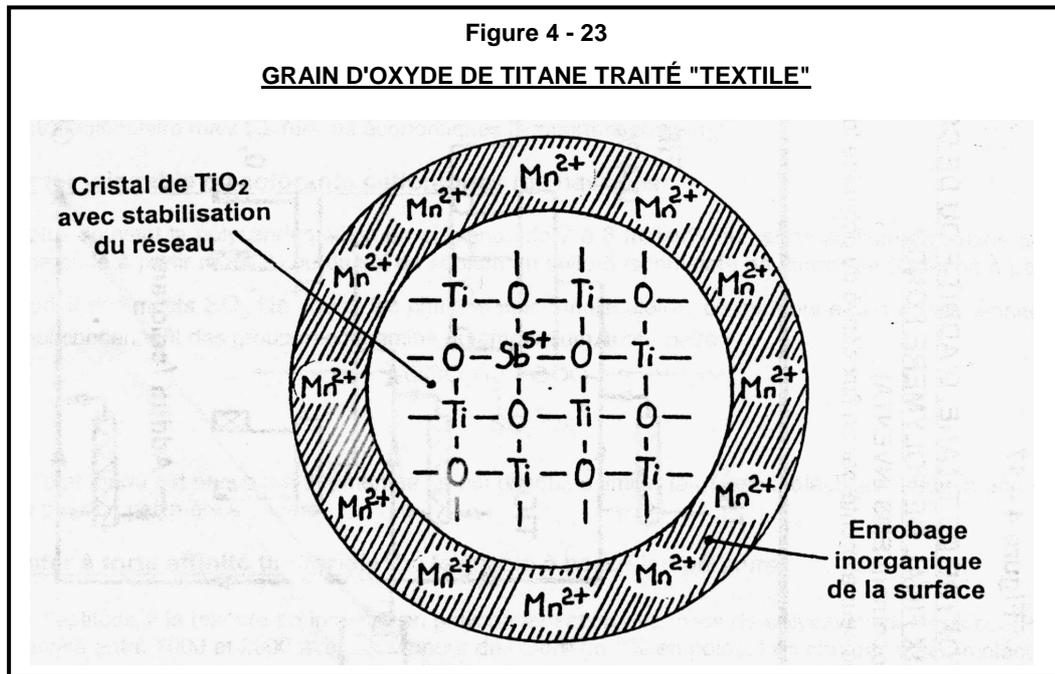
Seuls quelques producteurs dans le monde (par exemple SACHTLEBEN en EUROPE) sont à même de fournir des oxydes de titane modifiés permettant des utilisations textiles grâce à :



- Des traitements visant à combler les lacunes du réseau cristallin par dopage avec Sb⁵⁺ par exemple.

- Des traitements de surface complexes qui visent à recouvrir chaque particule de TiO_2 d'une couche protectrice constituée :
 - * de silicoaluminates, de silicone, par exemple → effet barrière "mécanique"
 - * de composés de Mn^{2+} par exemple → absorption des radicaux libres.

On obtient une structure du type représenté sur la figure 4-23 : (d'après un document de SACHTLEBEN)



Tous les polymères n'ont pas le même comportement vis à vis de l'oxygène et de la lumière. Les dégradations résultantes peuvent se traduire parfois par des pertes très importantes sur les propriétés mécaniques et à cet égard ce sont les polyamides qui sont les plus sensibles. Néanmoins, dans tous les cas, le choix de l'oxyde de titane est un élément majeur dans l'élaboration de la qualité d'un polymère pour usages textiles.

La teneur en oxyde de titane dans le polymère varie de 0,05 % en poids (polymère dit "grand brillant" ou "ultra bright") jusqu'à 2% en poids (polymère dit "grand mat" ou "full dull"). L'introduction peut se faire :

- * soit pendant la préparation du polymère par injection dans un réacteur d'une suspension dans un liquide (**eau, éthylène glycol, butanediol,** etc.)
- * soit dans le polymère final fondu, dans le cas des thermoplastiques, en utilisant un "mélange maître" ou "master batch" : mélange solide de 25 à 50% en poids de TiO_2 avec un polymère support, qui est refondu avant injection et homogénéisation.
- * soit en introduisant le TiO_2 en poudre dans une dérivation du flux principal de polymère fondu, équipée d'un dispositif mélangeur, et ce dans le cas également des thermoplastiques. Voir figure 4-24

Les mélanges maîtres (master batches) sont de plus en plus utilisés, car ils permettent de moduler facilement la teneur en matifiant dans les produits d'une installation continue selon les demandes du marché, mais ils permettent également d'introduire des additifs dans le polymère fondu après le procédé de polymérisation / polycondensation : par exemple protecteur U.V. - noir de carbone - azurant optique - etc. La figure 4-25 montre un exemple d'extrudeuse malaxeuse qui permet d'introduire des mélanges maîtres dans un flux de polymère fondu. Ce type de matériel est cependant coûteux et demande une maintenance suivie.

En l'an 2000, les principaux fabricants de mélanges maîtres sont :

- | | | |
|----------------------|----------------------|--------------------|
| 1- CLARIANT (Suisse) | 2 - M.A. HANNA (USA) | 3 - AMPACET (USA)° |
| 4 - SCHULMAN (USA) | 5 - BASF (Allemagne) | 6 - CIBA (Suisse) |

En 1998 la demande mondiale en TiO_2 a été de 3 555 000 tonnes qui se répartissaient de la façon suivante : (Source : Chemical Engineering - February 1999)

En milliers de tonnes	Amérique du Nord	Amérique Centre et Sud	Europe de l'Ouest	Asie	Reste du monde	TOTAL
Peintures	687	132	626	424	214	2 083
Papier	252	9	139	27	26	453
Fibres/plast.	271	18	273	149	38	749
Autres	73	11	67	100	19	270
TOTAL	1 263	170	1 105	700	297	3 555

Figure 4 - 26

STABILISANTS POUR LE POLYESTER PET PROPOSÉS PAR LA SOCIÉTÉ CIBA (1997)

LIGHTSTABILIZERS

Chemical Structures	
CHIMASSORB 81	
TINUVIN 770	
TINUVIN 622	
CHIMASSORB 944	
CHIMASSORB N-705	
CHIMASSORB 119	$RNH-(CH_2)_7-NR-(CH_2)_7-NR-(CH_2)_7-NHR$ whereby R =

Antioxydants and Processing Stabilizers

Chemical Structures	
IRGANOX 1010	
LACTON HP 136	
IRGANOX 1076	
IRGANOX 1425	
IRGAFOS 168	

Figure 4 - 27 A - Fibre "Sunpaque" d'ASAHI

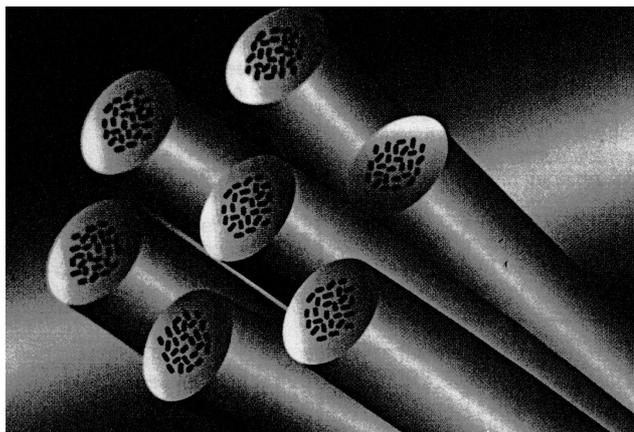
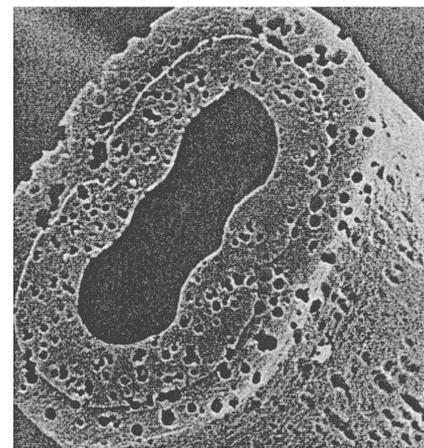


Figure 4 - 27 B
Fibre "Lecture" de KURARAY



- a) La viscosité à l'état fondu augmente fortement avec la masse moléculaire et l'agitation des appareils de polycondensation des polyamides et polyesters devient très difficile. Le polymère visqueux tend à tourner avec l'organe d'agitation

On des relations du type suivant qui lient la viscosité à l'état fondu à la masse moléculaire :

$$V.F. \text{ (viscosité à l'état fondu à } T \text{ °C)} = k \cdot \overline{Mn}^{3,4 \text{ à } 3,6}$$

- b) Les températures nécessaires pour garder des masses fondues agitées ne sont en général pas favorables et trop élevées pour des polymères thermo-sensibles qui se dégradent en produisant des colorations parasites et en altérant les propriétés.

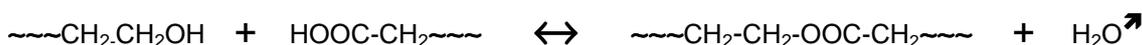
Les hautes masses moléculaires étant requises pour des utilisations exigeant de fortes ténacités (fils à usages techniques, polyester pour bouteilles,) on a alors recouru à la **post condensation en phase solide** sur des granulés de polymère de masse moléculaire classique.

Schématiquement le procédé consiste à faire circuler autour des granulés solides, et pendant plusieurs heures, un fluide gazeux (En général de l'**azote**) porté à une température nettement inférieure au point de fusion du polymère traité. Le fluide gazeux sert à chauffer la masse polymère et à entraîner les produits gazeux qui résultent de la polycondensation et qui se dégagent à la surface des granulés.

5 - 1 - PHÉNOMÈNES SE PRODUISANT PENDANT LE CHAUFFAGE D'UN POLYMÈRE SOLIDE.

Considérons des granulés d'un polymère thermo-fusible à température ambiante (polyester ou polyamide) et chauffons le progressivement par un jet de gaz chaud et inerte (Pour éviter les thermo-oxydations)

- a) En dessous d'une température remarquable appelée "température de transition vitreuse - Tg.", caractéristique de chaque polymère et en général inférieure à 100 °C, il ne se passe rien. (Du moins de façon visible)
- b) Lorsque la Tg. est atteinte, les macromolécules commencent à vibrer d'une façon notable et à se déplacer les unes par rapport aux autres sous l'effet de l'énergie thermique. La surface des granulés devient alors légèrement plastique et collante. Si les granulés sont pressés les uns contre les autres, ils s'agglutinent et prennent en masse (Phénomène de "sticking") ce qui interdit leur manipulation ultérieure. C'est un phénomène qu'il faut absolument éviter. On procède généralement à cette phase de chauffage en lit fluidisé, donc avec une agitation intense, de façon à éviter un contact prolongé des granulés entre eux.
- c) A partir de 100°C les molécules d'eau emprisonnées dans le polymère se mettent à bouillir et passent à l'état de vapeur. Si la taille des granulés est faible, les molécules d'eau arrivent rapidement à la surface et sont entraînées par le fluide gazeux. On a alors une phase de séchage du polymère.
- d) La température continuant de s'élever, les macromolécules deviennent de plus en plus mobiles et commencent alors une phase de crystallisation, surtout en surface, à des températures comprises entre 120 et 190°C.
- e) A partir de 190 - 200°C les vibrations moléculaires sont telles que les groupements terminaux des macromolécules peuvent se rencontrer et entrer en réaction comme dans une polycondensation normale. Pour le polyester PET on aura par exemple :



Bien entendu les chances de rencontres entre groupements terminaux sont beaucoup plus faibles que dans un milieu fondu agité. Cette phase de "post condensation en phase solide" demande plusieurs heures pour obtenir une élévation notable de la masse moléculaire. Pour désigner le procédé on utilise le sigle **PCS** en français et **SSP** en anglais (**S**olid **S**tate **P**olycondensation)

En fait la masse moléculaire finale dépend essentiellement de trois facteurs et nous prendrons encore le polyester PET comme exemple :

- * La température. La vitesse de réaction s'élève entre 200 et 250°C. Au delà de 250°C on se trouve trop près du point de fusion. La figure **4-29 A** montre la masse moléculaire atteinte au bout de 7 h. par des granulés de taille 4x4x2 mm. de masse moléculaire initiale de $\bar{M}_n = 16\,500$
- * Le temps passé à une température donnée. La masse moléculaire ne croît pas indéfiniment avec le temps car les possibilités de rencontre entre les sites réactifs s'épuisent. On atteint des limites asymptotiques comme le montre la figure **4-29 B** qui concerne également des granulés dont les dimensions moyennes sont 4x4x2 mm.
- * La dimension des granulés. Ce paramètre est très important car la post-condensation est d'autant plus rapide que les produits qui se dégagent (**eau, glycol,**) auront moins de chemin à parcourir au sein du solide dans lequel ils sont tributaires de leur coefficient de diffusion. Les granulés destinés à la PCS seront donc de plus petite taille que les granulés standards. Par exemple 2x2x2,2 mm. au lieu de 4x4x2 mm.

Voir la figure **4-29 C**

- f) Si on poursuit le chauffage on atteint le point de fusion et le domaine des dégradations thermiques.

En résumé on a les successions d'événements suivants schématisés sur la figure **4-28** : (page suivante)

5 - 2 - TECHNOLOGIE.

Nous ne décrivons pas la technologie de la post-condensation sous vide qui n'est utilisée aujourd'hui que dans quelques installations discontinues. (par exemple procédé Paul STEHNING GmbH - Allemagne)

Si le vide permet une bonne élimination des produits volatils, ce type de procédé présente cependant trois sortes d'inconvénients :

- Réacteurs très volumineux à maintenir sous agitation et sous vide avec une étanchéité parfaite (Réacteurs type "femme saoule" sous vide – la terminologie en usage dans les ateliers français désigne ainsi un réacteur clos porté par des bras en rotation qui font se déplacer l'ensemble du réacteur dans l'espace en soumettant la masse réactionnelle interne, solide ou liquide, à un brassage intense)

Voir la figure **4-30 A**

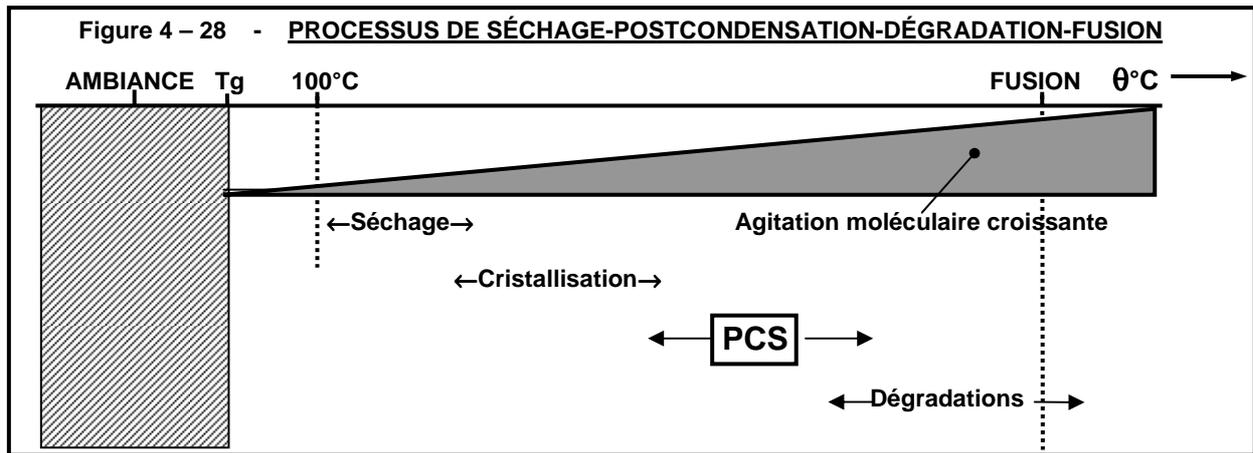


Figure 4 - 29 A - Influence de la température sur la cinétique de post-condensation

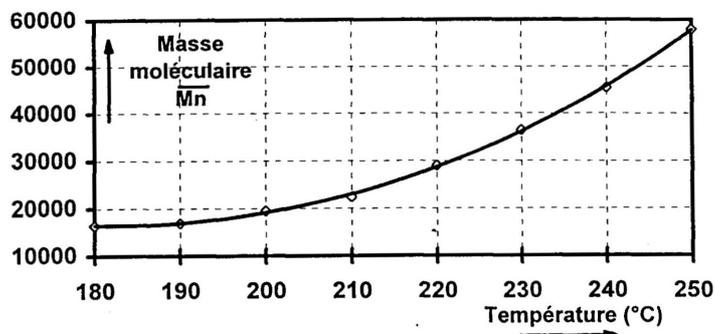


Figure 4 - 29 B Influence du temps sur l'évolution de la masse moléculaire

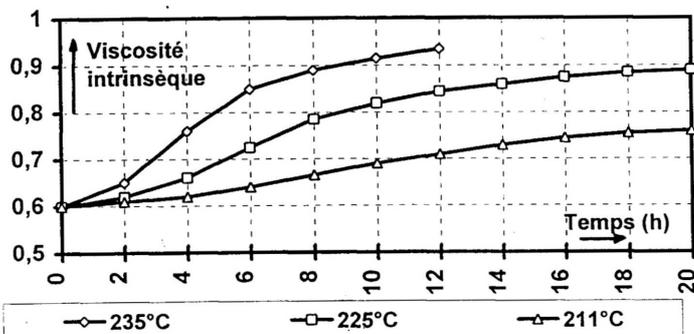
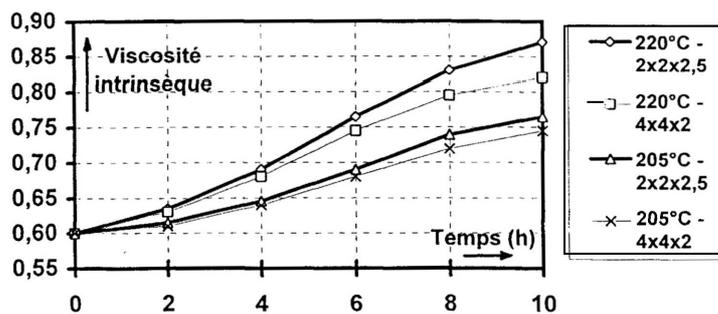


Fig 4- 29C - Influence de la taille des granulés (en mm) sur l'évolution de la masse moléculaire



- Transfert de chaleur ne se faisant aux granulés que par le contact avec les parois d'où de très longs temps de séjour.
- Procédé discontinu par nature. (ce qui peut être intéressant pour de petites productions)
La **figure 4-30 B** donne un exemple de l'évolution de quelques paramètres au cours d'une PCS sous vide de PET.

La technologie la plus répandue pour les procédés continus est la PCS sous azote chaud. Un exemple est donné à la figure 4-31. Elle comprend successivement :

- * Une alimentation en polymère initial de masse moléculaire classique préparé par un procédé conventionnel. Ce polymère est inerté sous azote à température ambiante.
- * Un séchage en lit fluidisé. La fluidisation est obtenue par injection d'**azote** chaud : l'agitation intense provoquée par la fluidisation évite le collage des granulés entre eux dans la phase délicate du passage de la température au dessus de la Tg.
- * Une cristallisation qui confère une certaine dureté de surface aux granulés.
- * Une post-condensation par balayage d'**azote** chaud et sec. Le débit d'**azote** est également un paramètre qui conditionne la durée de la PCS. Les valeurs classiques sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 kg. d'azote par kg. de polymère. Le temps de passage dans un réacteur de PCS est de plusieurs heures (8 à 12 h. par exemple)
- * Un refroidissement du polymère post-condensé par de l'azote froid pour éviter une thermo-oxydation en surface des granulés qui conduirait à des colorations parasites.
- * Une régénération de l'azote utilisé dans tous les processus précédents par :
 - déoxygenation.
 - déshydratation.
 - brûlage des aldéhydes ou autres volatils organiques.

Les pertes en azote sont compensées par un apport d'azote neuf et sec.

Figure 4 – 30 A
EXEMPLE DE RÉACTEUR DE POST CONDENSATION SOLIDE DISCONTINU (Sté OHL GmbH)

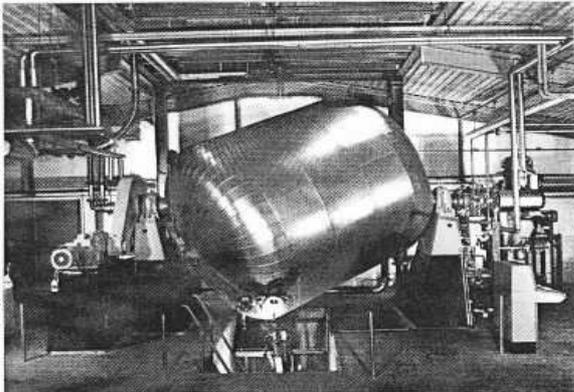


Figure 4 – 30 B
EXEMPLE D'ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES AU COURS D'UNE P.C.S.

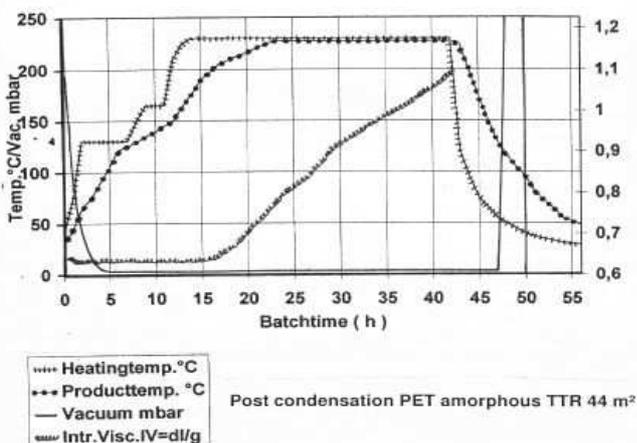
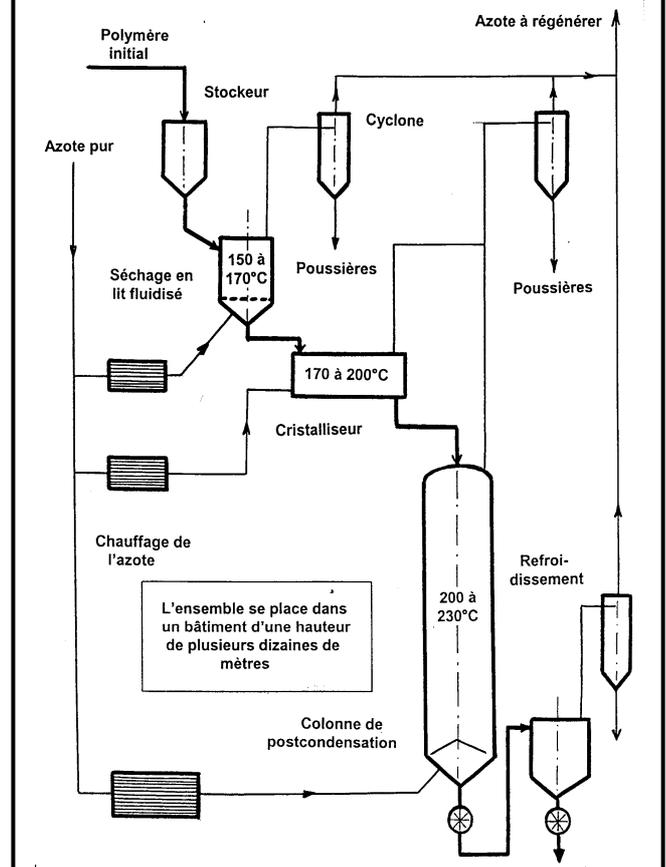


Figure 4 – 31
SCHEMA D'UNE INSTALLATION CONTINUE DE POST-CONDENSATION SOLIDE (Les températures indiquées correspondent à la PCS de polyester PET)



6 - QUELQUES PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES.

6 - 1 - POLYMÈRES FUSIBLES.

6-1-1 - Les polymères fusibles du type polyamide 6, 6-6 , polyesters ou polypropylène sont à l'état fondu des fluides pseudo-plastiques (ou rhéo-fluidifiants) dont la viscosité apparente décroît avec le gradient de vitesse à la paroi ainsi que l'illustre l'exemple suivant qui concerne deux polymères de masse moléculaire standard pour une fabrication de fil textile : (Viscosités en Pa.s.)

Gradient en s ⁻¹	PA 6-6 à 285°C.	PET à 285°C.
1	110	290
10	105	280
100	75	200
1000	55	140
10 000	30	70

Le polypropylène présente par ailleurs une tendance marquée à la draw résonance au cours de l'extrusion. Ce défaut est cependant moins marqué avec les polymères "metallocène".

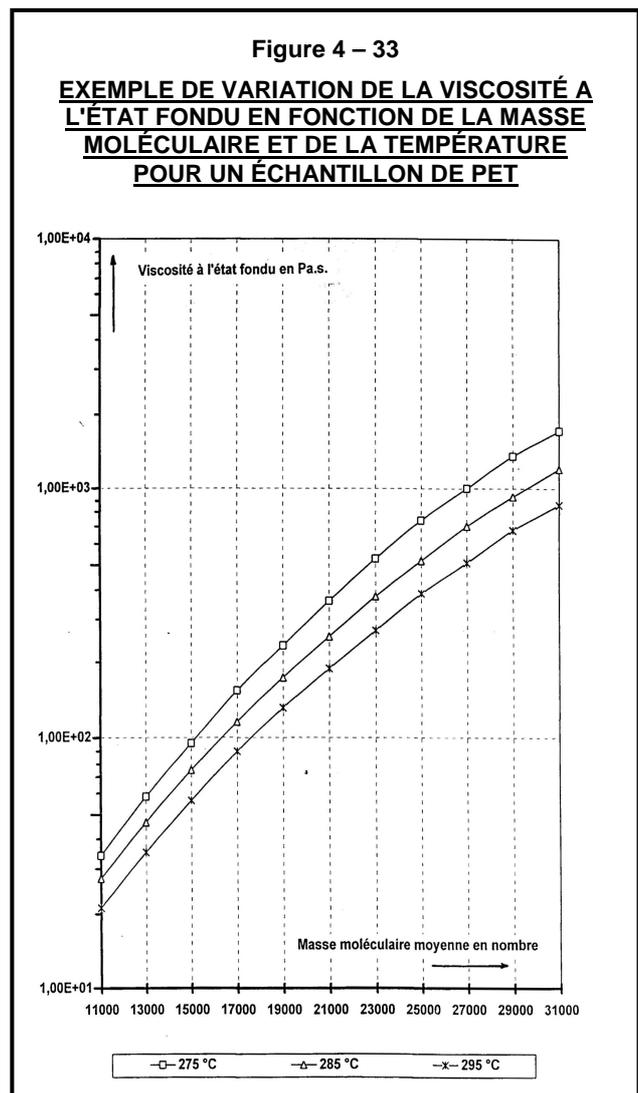
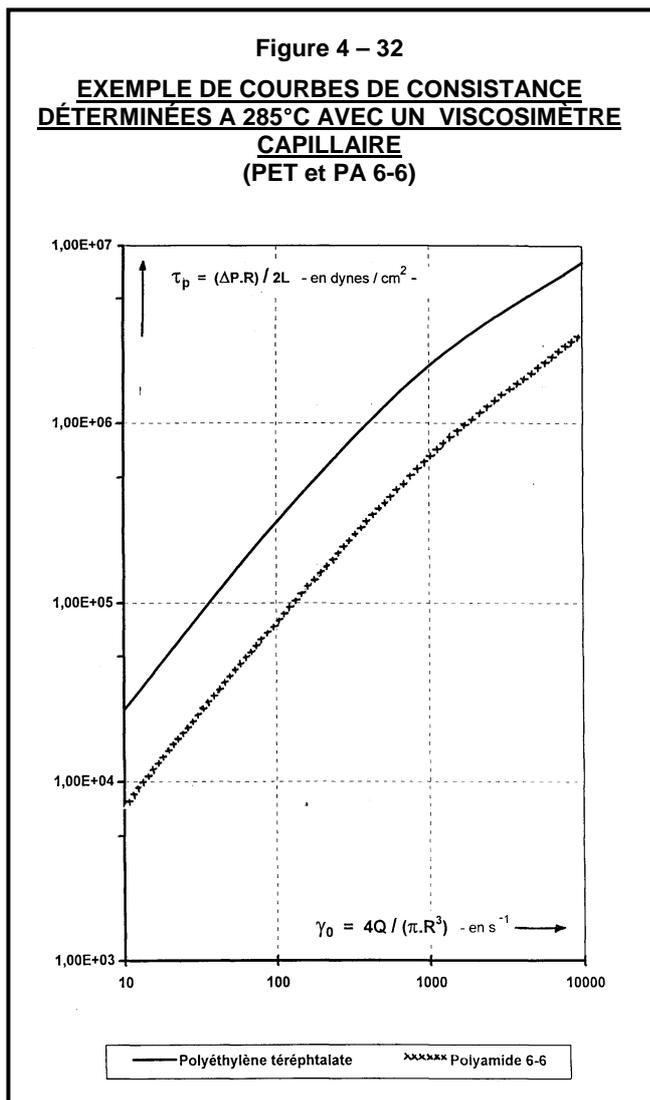
Voir les figures 4-32 à 4-35

La rhéologie élongationnelle de la plupart de ces polymères est en général très mal connue par manque de moyens expérimentaux bien adaptés (ces types de polycondensats fondus sont encore trop fluides pour les appareillages existants). Ils semblent néanmoins suivre la loi de TROUTON :

$$\eta \text{ élongationnelle} = 3 \cdot \eta \text{ cisaillement}$$

Cette méconnaissance est préjudiciable à une bonne modélisation des processus de filage.

6-1-2 - Tous ces polymères sont thermodégradables comme le montre dans le cas du PET la figure 4-36



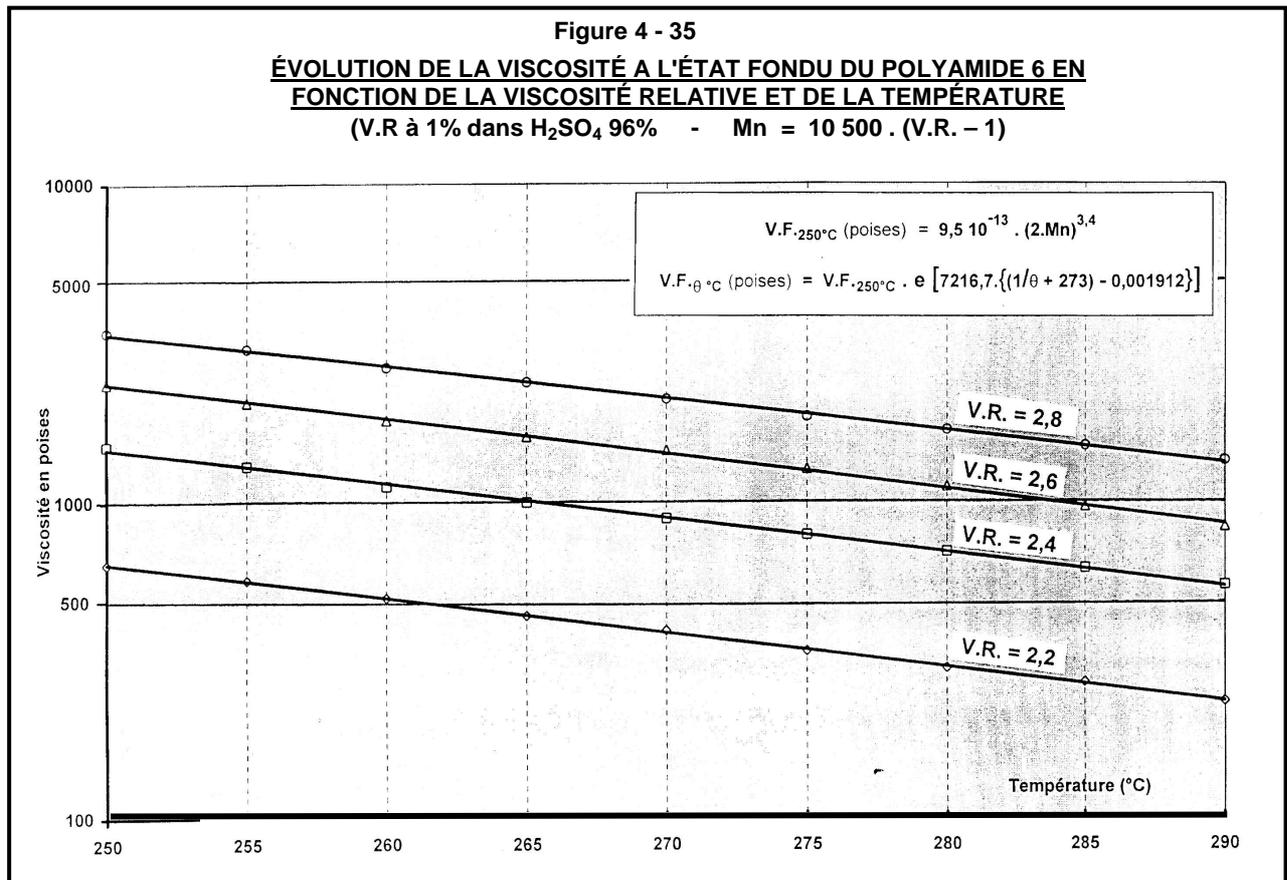
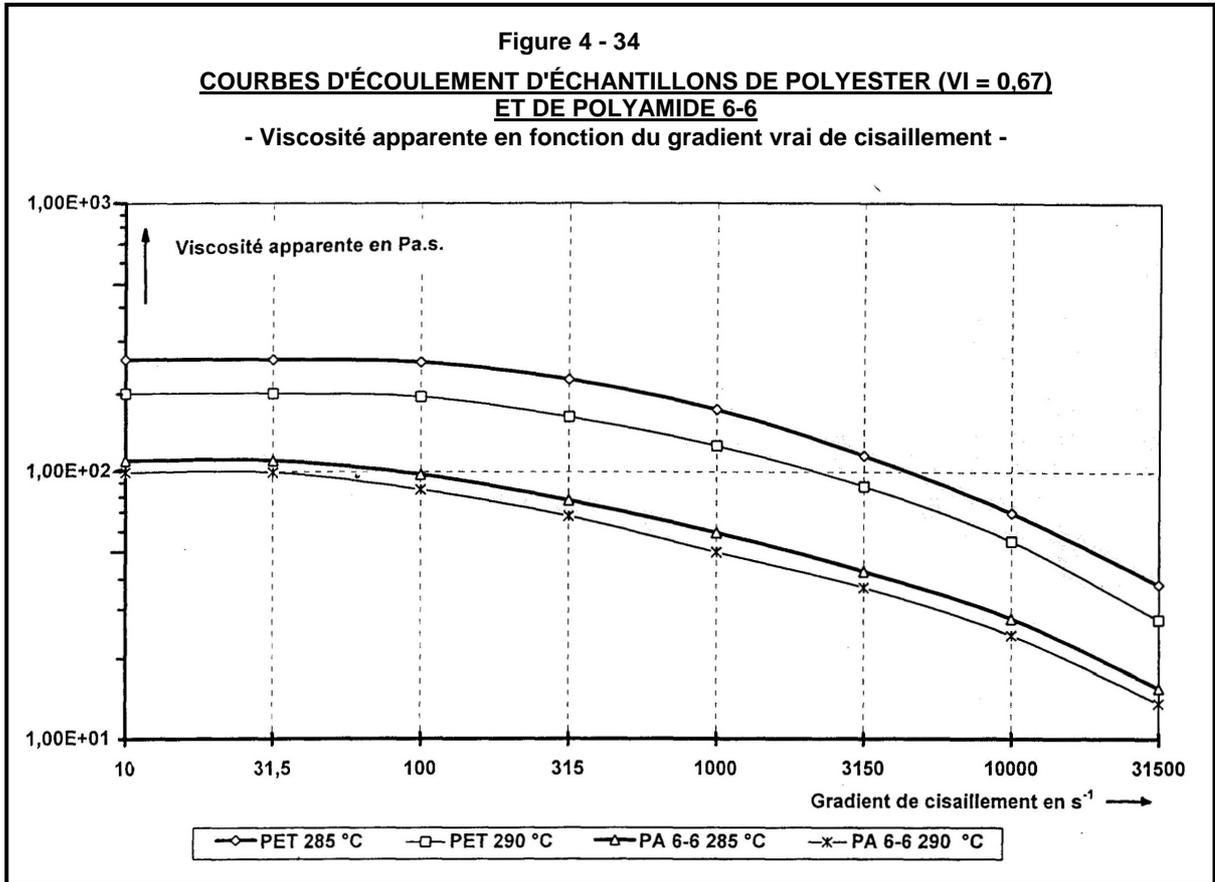
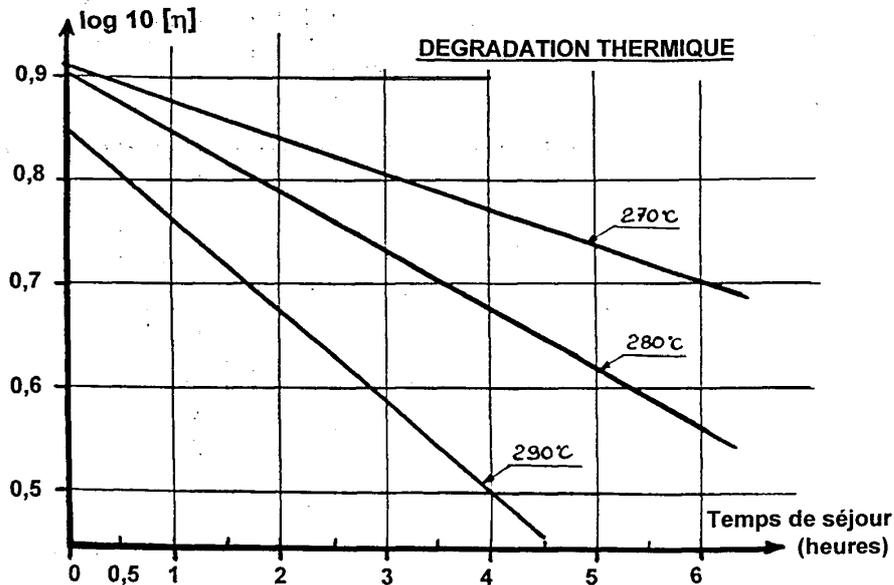


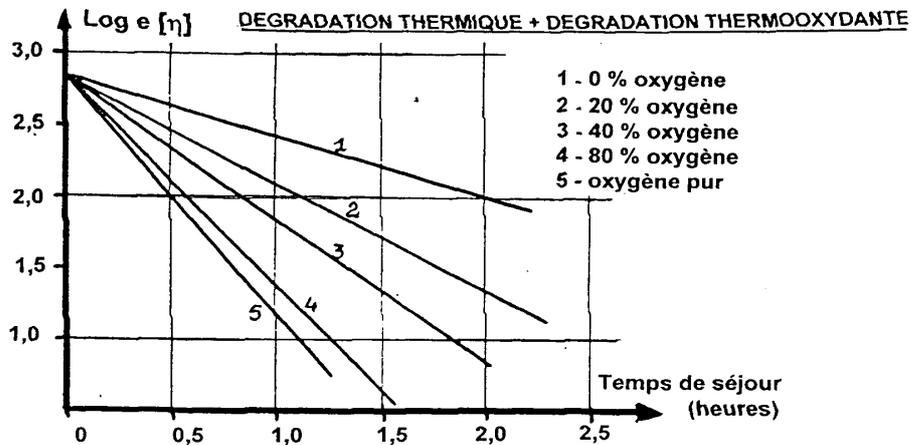
Figure 4 - 36

POLYESTER PET - CHUTE DE LA VISCOSITÉ INTRINSÈQUE EN FONCTION DU TEMPS DE SÉJOUR A DIVERSES TEMPÉRATURES
(D'après ZAMORSKY - Faser. u. Text. 14,7 (1963))



POLYESTER PET - VARIATION DE LA VISCOSITÉ INTRINSÈQUE EN FONCTION DU TEMPS ET DU POURCENTAGE EN OXYGÈNE A 305°C

(Source : MARSCHALL et TODD - Faraday Soc. 49, 67, (1953))



6-1-3 - Le point de transition vitreuse Tg est très variable selon les polymères. On a par exemple :

- | | | |
|-----------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------|
| * Polyester PET | 70 à 80°C. | } Les Tg dépendent du taux de cristallinité et de la teneur en humidité |
| * Polyester PTT | 45 à 90°C. | |
| * Polyester PBT | 22 à 75°C. | |
| * PA 6-6 | 45 à 60°C. | |
| * PA 6 | 50 à 75°C. | |
| * Polypropylène | - 13 à 0°C. | |

En ce qui concerne les polyamides on notera que la valeur de la Tg. est très sensible à la teneur en humidité et que pour teneurs de plusieurs % elle peut descendre en dessous de la température ambiante.

On notera également pour les polyamides des irrégularités dans les points de fusion : les polyamides issus de diamines et de diacides à nombre **pair** d'atomes de carbone présentent des points de fusion plus élevés que ceux issus de diamines et de diacides à nombre **impair** d'atomes de carbone. Ces irrégularités peuvent s'expliquer par la facilité plus ou moins grande de formation de liaisons hydrogène.

Voir les figure 4-37 A et 4-37 B

6-1-4 - Les polymères fusibles ne sont pas solubles dans les solvant organiques courants mais dans les **phénols**, **l'acide formique**, **l'acide trichloro** ou **trifluoro acétique**, **l'hexafluoroisopropanol**,

**PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SOLUBILITÉS DES PRINCIPAUX
POLYMÈRES POUR FIBRES SYNTHÉTIQUES**

(Sources : Properties of polymers – D.W. VAN KREVELEN – 1976
Polymer Handbook – J. BRANDRUP et E.H. IMMERGUT - 1975

	P.A.N.	PA 6	PA 6-6	P.E.T.	P.T.T.	P.B.T.	P.P.
Masse molaire du motif	53,1	113,2	226,3	192,2	206,2	220,2	42,1
Point de fusion (°C)	319	220	260	260	245	240	165 (iso)
Reprise max d'humidité (%)	1 à 2	3,5 à 4,5	3,5 à 4,5	0,3 à 0,4	0,3 à 0,4	0,25	-
Masse volumique amorphe (kg/m ³)	1180	1080	1070	1330	1320	1310	920-940
Masse volumique cristal. (kg/m ³)	1270 à 1540	1230	1240	1460 à 1520	1410	1320	-
Chaleur spécifique (J/g.K) polymère amorphe polymère cristallisé	1,26 -	1,47-1,59 2,15	1,47 -	1,13 1,55	1,25 1,65	1,35 1,80	- -
Temp. transition vitreuse (°C)	87 - 104	50 - 75	45 - 60	70 - 80	45 - 65	22 - 75	-13 - 0
Enthalpie de fusion (kJ/mole)	4,9 - 5,2	17,6 - 23,0	36,8-46,9	27,8	29,1	31	-
Solvants ²	DMF DMSO DMAC H ₂ SO ₄ Adiponitrile Sels de Li	Métacrésol Chlorophénol Ac.formique Ac.acétique H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄	Trifluoroéthane Trichloréthane Phénols Crésols DMF DMSO Ac. formique H ₂ SO ₄	Phénol Chlorophénol Tétrachloéth. Nitrobenzène DMSO Hexafluoro- -propanol	Idem PET	idem PET	
Non solvants	Hydrocarbures Alcools Cétones Acrylonitrile	Hydrocarbure Chloroforme Alcools Cétones Etherss	Hydrocarbures Chloroforme Alcools et Cétones aliph.	Hydrocarbures Alcools aliph Cétones Esters Ethers	Hydrocarbures Alcools aliph. Cétones Esters Ethers	Hydrocarbures Alcools aliph. Cétones Esters Ethers	Hydrocarbures

MASSE VOLUMIQUE DE QUELQUES FIBRES TEXTILES (kg/m3)

Fibres métallique	7900	Fibre de PVC	1380	Polyétherimide	1270
Fibre d'amiante	2500-3000	Fibre polyester	1380	Fibre PVA	1200-1300
Fibre de verre	2450-2600	m-aramide	1380	Fibre polycarbonate	1200
Fibre PTFE	2100-2300	Soie	1350	Polyamide 6 et 66	1140
Chlorofibre	168-1750	Acétate	1330	Fibre élasthanne	1140-1300
Fibre de carbone	1700-2000	Laine	1320	Polyamide 12	1080
Coton	1540	Triacétate	1300	Polyamide 11	1040
Fibre viscosse	1520	Fibre modacrylique	1300-1420	Fibre polyéthylène	940-960
Fibre Lyocell	1520	Poly lactide (PLA)	1250_1270	Fibre polypropylène	900
Lin	1430-1520	p-aramide	1440	Polyamide 6 et 66	1140
Jute	1450	Fibre protéine du lait	1220	PVC surchloré	1440

Figure 4 - 37 A

POINT DE FUSION DES POLYAMIDES EN FONCTION DE LEUR STRUCTURE

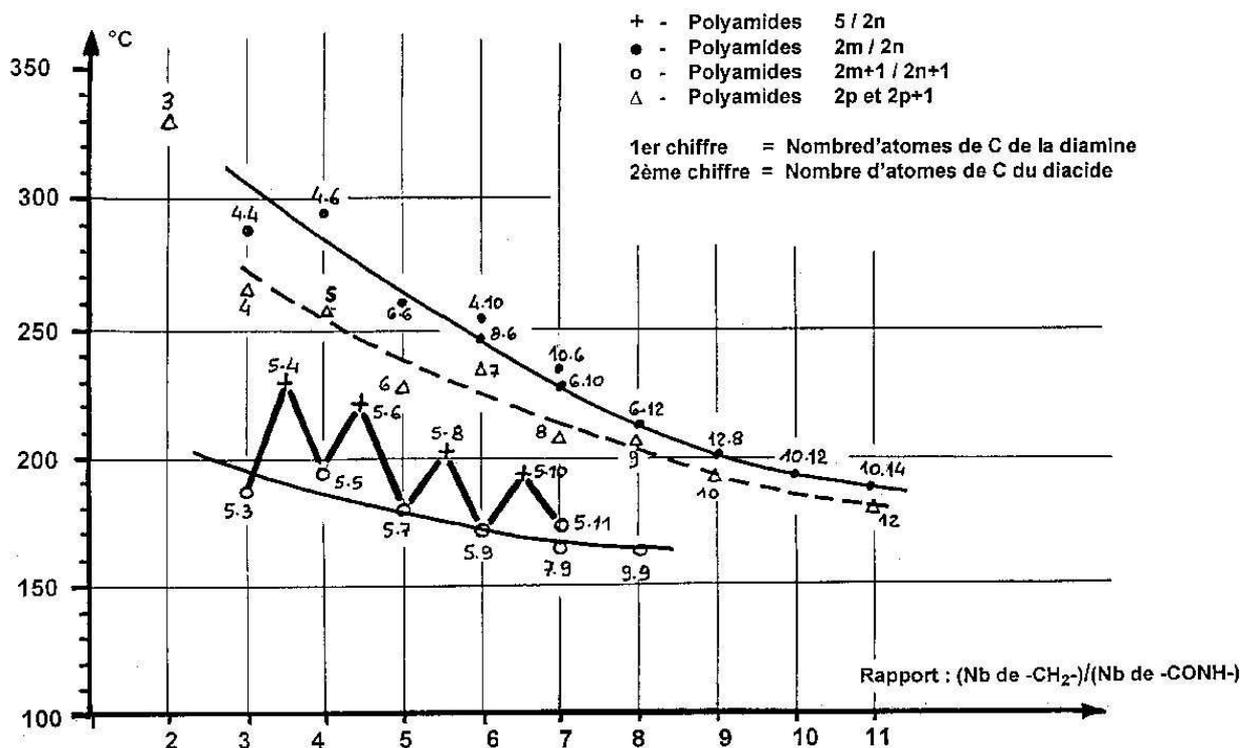
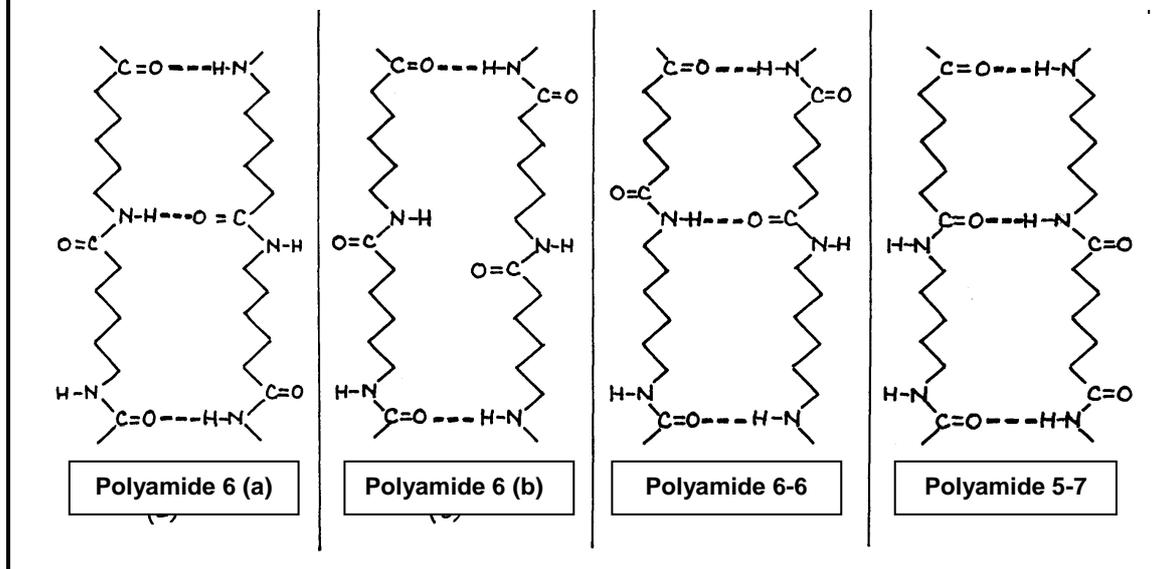


Figure 4 - 37 B

POSSIBILITÉS DE FORMATION DE LIAISONS HYDROGÈNE DANS LES POLYAMIDES



6 - 2 - POLYMÈRES SOLUBLES.

Le **polyacrylonitrile** se présente sous la forme d'un solide blanc qui se décompose sans fondre, en dégageant notamment de l'acide cyanhydrique, par chauffage à partir de 300 - 320°C. Sa masse volumique est de l'ordre de 1160 kg./ m³. Le polymère est soluble dans des solvants organiques tels que le **DMF**, le **DMSO**, le **DMAC**, ainsi que dans des solutions aqueuses salines (**ZnCl₂**, **NaSCN**,) ou dans des solutions aqueuses d'**acide nitrique**. On remarquera qu'il est possible d'obtenir des pseudo-solutions par traitement à l'**eau sous pression** et à haute température. Il se produit alors une hydratation des groupements nitrile -CN qui conduit à une masse soluble.

L'**alcool polyvinylique** a une masse volumique de 1260 à 1300 kg./ m³. Dans les conditions standards (20°C et 65% H.R.) la reprise d'humidité est comprise entre 3 et 5%. Le PVA est particulièrement résistant aux bases, aux acides

et à la plupart des oxydants. De la même façon la plupart des solvants n'ont aucune action sur l'alcool polyvinylique. La résistance aux intempéries est supérieure à celle des autres fibres : la ténacité décroît peu, même après un temps d'exposition aux intempéries relativement élevé.



1-3 – DÉGRADATIONS PHOTO-OXYDANTES (Dégradation à la lumière)

Il s'agit également d'une dégradation oxydante, l'énergie nécessaire est dans ce cas fournie par des photons. Bien que les mécanismes soient légèrement différents de ceux des dégradations thermo-oxydantes (attaque du -CH₂- en α du -NH- au lieu du -CH₂- en α du -CO-) elle conduit aux mêmes types de produits colorés que précédemment. On obtient en définitive des macromolécules de masses moléculaires plus ou moins élevées, par rapport à la masse initiale, et terminées par des groupements -COOH, -CHO, -CONH₂,

Les réactions de photodégradation peuvent être minimisée par des antioxydants et/ou des anti U.V.

2 - RÉACTIONS SECONDAIRES CONCERNANT LE POLYESTER PET.

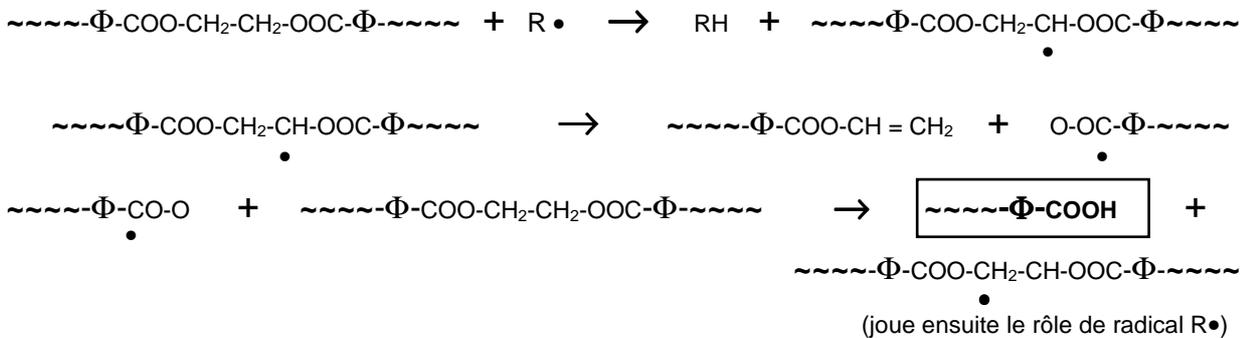
On retrouve les trois types de dégradations vues pour le PA 6-6 auxquels s'ajoute la dégradation hydrolytique qu'il est particulièrement important de maîtriser pour la manipulation du polyester fondu.

2-1 – DÉGRADATIONS THERMIQUES.

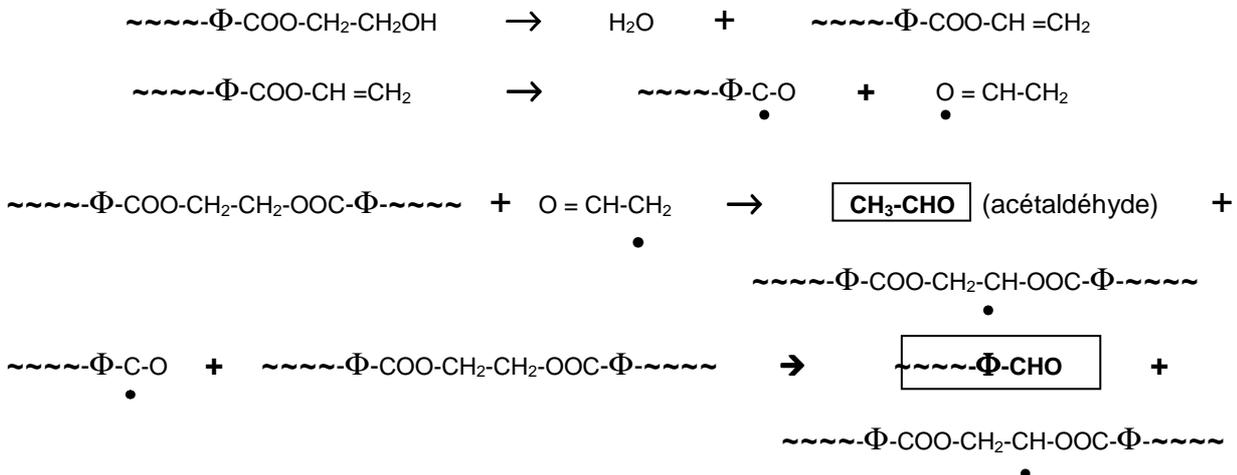
Ces dégradations sont sensibles dès la fusion. Si l'on s'exprime par exemple en terme de viscosité intrinsèque, un maintien pendant 4 heures sous atmosphère inerte conduit, par rapport à la viscosité intrinsèque initiale, à une perte de 15% à 270°C, de 25% à 280°C et de 41% à 290°C.

Les réactions de dégradation thermique conduisent à la formation de produits volatils ou non mais il ne se forme pas de gels ramifiés comme dans le cas du PA 6-6. On observe généralement un fort accroissement de la teneur en G.T. --COOH en même temps qu'un abaissement de la viscosité, donc de la masse moléculaire.

La plupart des réactions ont un mécanisme radicalaire :



Il y a formation de Groupements Terminaux --COOH supplémentaires. On a également :



On trouve également quelques mécanismes moléculaires qui concernent essentiellement la formation du **diéthylène glycol** et des **ponts ether-oxyde** dans les chaînes :

- Formation de diéthylène glycol (D.E.G.) à partir de monoéthylène glycol libre.

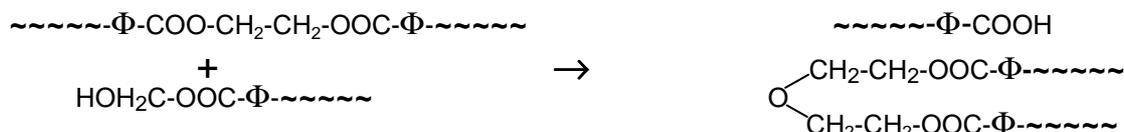


C'est une réaction du 2ème ordre par rapport aux groupements terminaux hydroxyle. Elle se produit surtout au début des processus de polycondensation alors que la quantité de glycol libre en réaction avec le DMT ou le PTA est encore importante. Le DEG formé qui s'introduit dans les chaînes macromoléculaires (c'est un diol) abaisse le point de fusion du polymère ainsi que sa stabilité thermique et accroît l'affinité tinctoriale.

La quantité formée peut atteindre 3 à 4% en poids par rapport au polymère. On utilise des inhibiteurs (sels de Na ou Ti par exemple) pour limiter cette teneur aux environs de 1%.

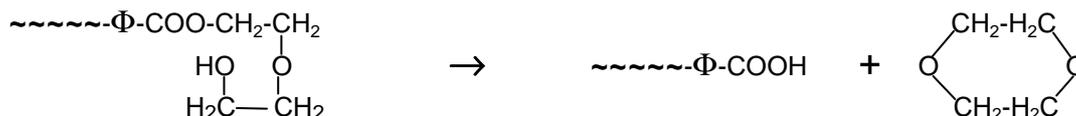
- Formation de ponts éther-oxyde.

Il s'agit d'une réaction entre un groupement ester situé dans une chaîne et un groupement terminal glycolique :



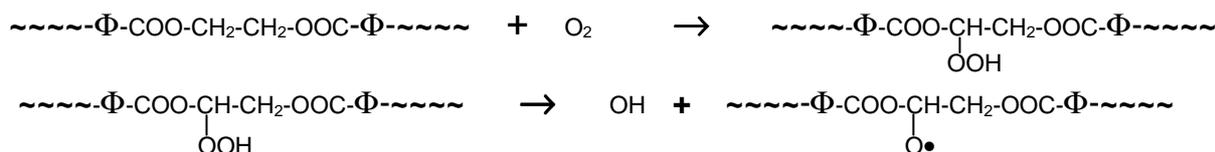
- Formation de dioxane.

On explique enfin la formation de traces de **dioxane** pendant la phase de polycondensation par une cyclisation d'un bout de chaîne constitué par du DEG précédemment formé et semi estérifié :

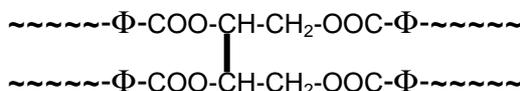


2- 2 – DÉGRADATIONS THERMO-OXYDANTES.

La dégradation en présence d'oxygène est beaucoup plus rapide que la dégradation purement thermique. Elle s'accélère nettement lorsqu'on dépasse 160°C. On peut aboutir à des produits gélatineux ramifiés au dessus du point de fusion. Des mécanismes radicalaires sont également invoqués.



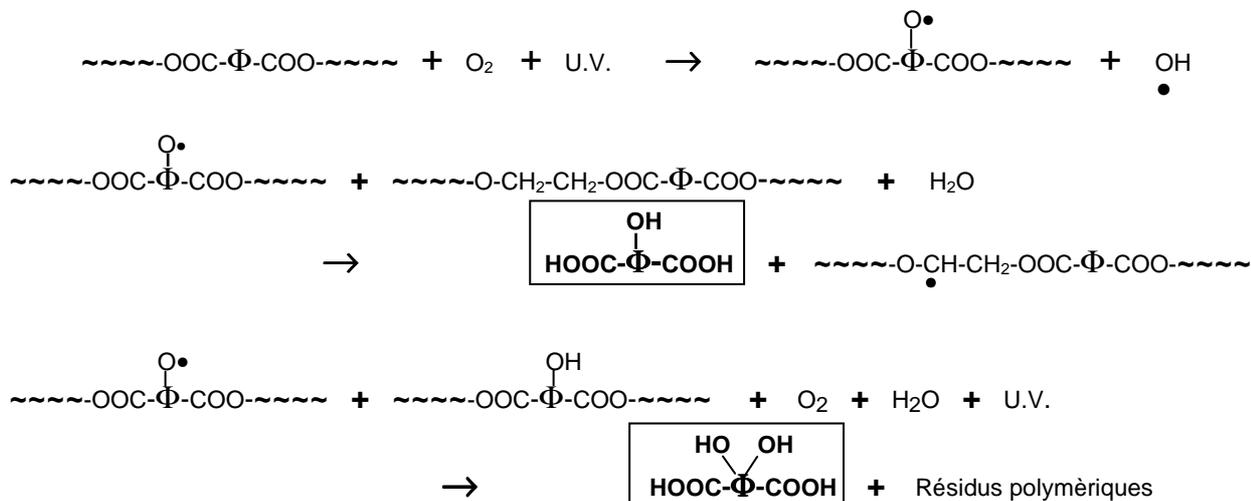
Après quelques étapes on aboutirait à un pontage du type :



1- 3 – DÉGRADATION PHOTO-CHIMIQUE.

Un des modèles proposé pour expliquer la dégradation photo-chimique en présence de l'oxygène de l'air aboutit à la formation de noyaux hydroxy- ou dihydroxy téréphtalique (qui ont été isolés par chromatographie). On notera que le type de TiO₂ utilisé comme matifiant joue un rôle très important dans l'importance de la dégradation subie en présence de lumière. Cette remarque est évidemment valable également pour les polyamides.

Les réactions qui suivent ne sont pas détaillées dans leur intégralité. De nombreuses étapes intermédiaires ont été supprimées.



2- 4 – DÉGRADATION PAR HYDROLYSE.

La réaction d'hydrolyse est extrêmement rapide et complète à l'état fondu. A 265°C une quantité de 0,01% d'eau est consommée à 99% en une vingtaine de minutes. Il est donc nécessaire de sécher au maximum le polyester avant sa refusion si l'on ne veut pas subir une baisse sévère de la masse moléculaire. On admet que la teneur en eau avant refusion ne doit pas dépasser 40 ppm.



On notera que la réaction d'hydrolyse est une réaction de dégradation particulière car elle est théoriquement réversible.

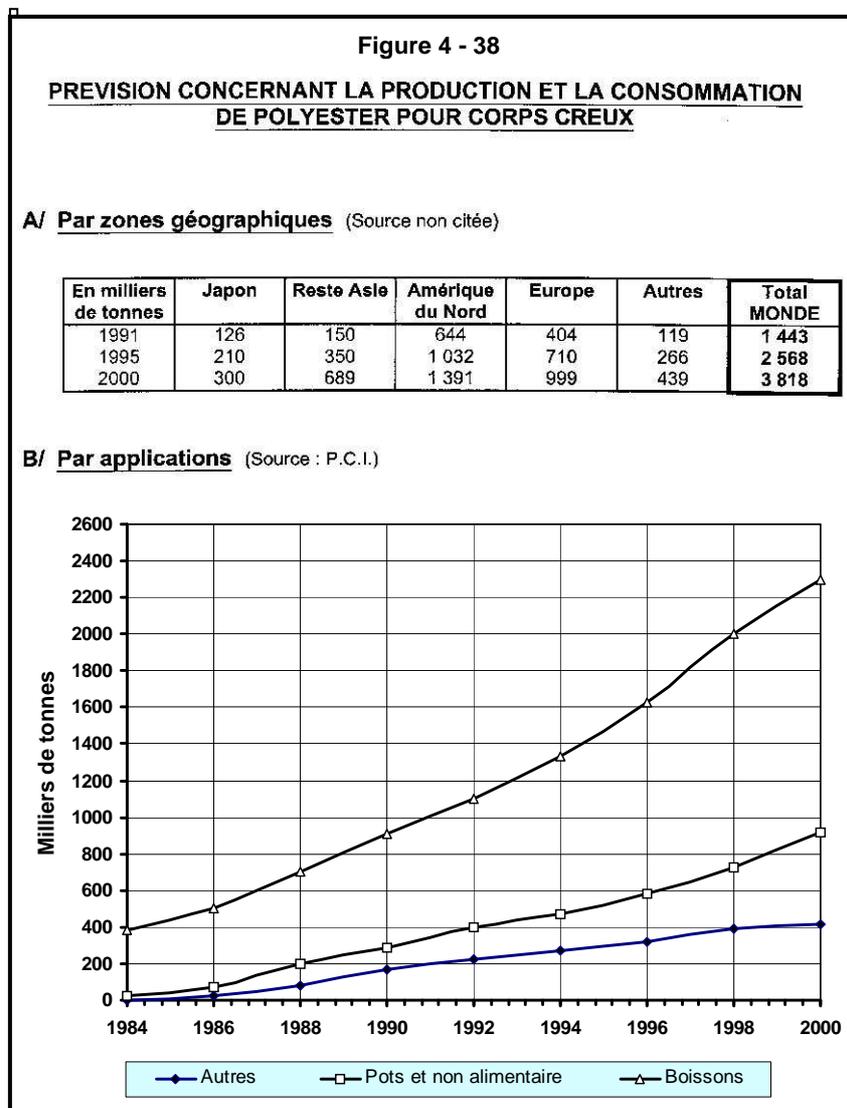


ANNEXE 2

CAS PARTICULIER DE LA PRÉPARATION DE POLYESTER POUR CORPS CREUX.

(flacons et bouteilles)

Bien que n'aboutissant pas à une utilisation en textile, une application du polyester PET connaît un développement rapide depuis le début des années 1990 : la fabrication de flacons et de bouteilles. Cette application se doit d'être soulignée car elle a souvent constitué au début une possibilité de reconversion pour des installations de polycondensation continues polyester pour textiles. Bien évidemment, et étant donné l'expansion des applications, de nouvelles installations sont montées, en général de grosse capacité et typiquement de 60 000 à 120 000 t./ an. Les productions et de consommations jusqu'à l'an 2000 sont données sur la figure 4-38



1 - CONTEXTE GÉNÉRAL ET ÉVOLUTION.

Depuis la fin de 1993 les géants COCA COLA et PEPSI COLA présentent de plus en plus leurs produits dans des emballages de toutes tailles en polyester. Ce marché du flaconnage en polyester qui atteignait 1 900 000 t. en 1993 aura doublé en l'an 2000.

Parmi les avantages on cite notamment les possibilités de recyclages du polyester :

- * Par refusion pour fabriquer des fibres par exemple.
- * Par traitement chimique pour revenir aux constituants de base.

Les principales victimes du succès du polyester sont le verre, les boîtes boisson en métal et le PVC (Poly Vinyl Chloride) mais les producteurs de PVC, de polycarbonate et de boîtes métalliques organisent des contre attaques.

Parti de rien en 1987, le polyester représentait près de 40% de l'emballage des soft drinks dans le monde en 1994 et ce pourcentage est en croissance continue que ce soit dans les pays riches ou les pays en voie de développement.

Il faut cependant noter que les fabricants de boîtes boisson en métal de 33 cl. ne restent pas inactifs : leur produit est bien accepté des consommateurs et des progrès sont faits dans le sens de l'allègement. Ils mettent de plus en avant l'excellent "effet barrière" du métal face au polyester. Selon la norme PEPSI, le produit liquide ne doit pas perdre plus de 15% de son gaz en 12 semaines. Or dans les petites bouteilles en polyester, dont le rapport surface / volume est grand, ce taux de perte est atteint en 6 semaines.

Les fabricants de polyester travaillent plusieurs voies pour résoudre ce problème :

- Réaliser une co-extrusion au moment de la fabrication des préformes pour recouvrir l'intérieur du flacon d'une fine pellicule d'un polymère imperméable - mais c'est une solution chère – Les procédés de ce type font toujours l'objet de travaux soutenus.
- Utiliser des polyesters modifiés incluant des monomères différents.
- Sur-cristalliser le matériau par double soufflage de la préforme.

La meilleure solution a semblé un temps le fait de la Société SIDEL qui a présenté en avril 1999 son procédé ACTIS (Amorphous Carbon Treatment on Internal Surface) Ce procédé confère à l'emballage PET des performances barrières inégalées : la barrière à l'oxygène est multipliée par 30 par rapport aux bouteilles PET monocouches classiques, et la barrière au CO₂ est 7 fois meilleure. Le niveau des performances revendiqué est comparable à celui des bouteilles en verre et à celui des boîtes-boissons métalliques. Le procédé consiste à réaliser à l'intérieur d'une bouteille monocouche standard un dépôt de carbone amorphe hautement hydrogéné dopé azote, obtenu à partir d'acétylène à l'état de plasma froid basse pression. Ce dépôt constitue une couche barrière intérieure d'environ 1 µm. La qualité alimentaire a été validée par le TNO (organisme Hollandais accrédité par la Communauté Européenne) et la bouteille traitée est recyclable à 100%. En fait il ne semble pas que le procédé ACTIS ait rencontré un grand succès auprès des fabricants de bouteilles.

Le traitement au plasma est réalisé par une machine placée en aval de la souffreuse PET. Selon les calculs faits par SIDEL, en prenant l'exemple des contenances 33 et 50 cl., le prix de revient de la bouteille est notablement inférieur à celui des emballages concurrents. Les bouteilles ainsi traitées peuvent aborder l'énorme marché des boissons gazeuses dont celui de la bière.

Voir la figure 4-39

Le développement du polyester PET et des polyesters voisins ne se limite pas aux bouteilles, les fabricants de produits de toilette sont également intéressés par les emballages transparents que le polyester permet d'obtenir.

Fin 1993 les principaux fabricants de polyester pour bouteilles, couvrant les $\frac{3}{4}$ des besoins du marché, étaient les suivants avec déjà des tonnages impressionnants : (Source : L'Usine Nouvelle)

* EASTMAN CHEMICAL (USA)	720 000 t./ an
* SHELL (UK - Pays Bas)	380 000 t./ an
* HOECHST (Allemagne)	280 000 t./ an
* ICI / DU PONT (UK)	165 000 t./ an
* ENICHEM (Italie)	110 000 t./ an

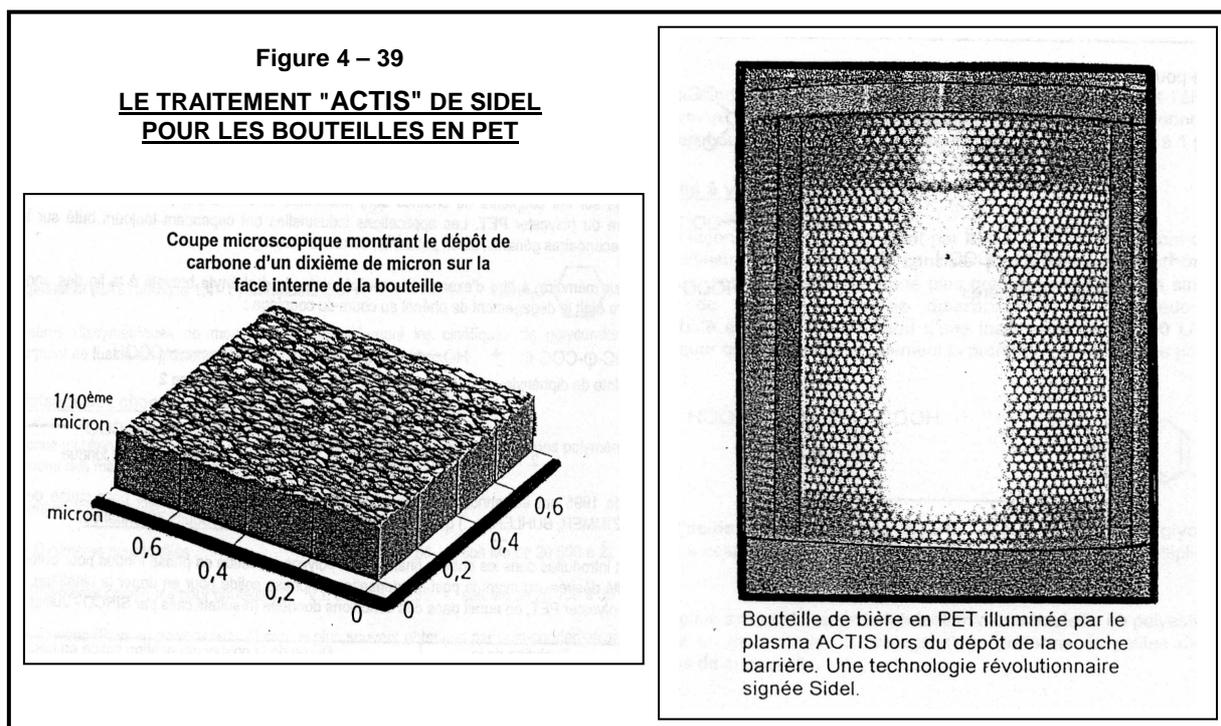
Les capacités de SHELL ont augmenté de 200 000 t./ an en 1997-1998 alors que EASTMAN a démarré durant la même période deux unités de 60 000 t./ an chacune, en ESPAGNE et au MEXIQUE. Il faut noter qu'une bonne part de l'accroissement des capacités de production du PET prévue jusqu'en 2005 est due à la préparation de polymère pour bouteilles.

2 - CAHIER DES CHARGES D'UN POLYMÈRE POUR BOUTEILLES.

Ce polymère doit :

- Etre parfaitement incolore au stade initial même s'il doit être ensuite coloré dans la masse : bleu, vert, marron, brun foncé, ...
- Etre parfaitement transparent et le rester pendant les opérations de moulage / soufflage, sans former de zones opalescentes dans les parties plus épaisses.
- Etre facilement moulable.
- Conduire à des bouteilles résistantes aux chocs et à la pression des boissons gazeuses exposées au soleil (plusieurs bar) pour un minimum de poids de polymère à mettre en jeu.

- Etre le plus possible imperméable au CO_2 et ne pas contenir des produits comme de l'acétaldéhyde, susceptibles de donner du goût au liquide contenu.



REMARQUE : L'exigence très sévère d'une teneur en acétaldéhyde inférieure à 1 ppm dans le polymère à engager dans une fabrication de bouteilles, a privilégié systématiquement la PCS pour atteindre les masses moléculaires requises. La cinétique de formation de l'acétaldéhyde est beaucoup plus lente que dans le cas d'une post-condensation en phase fondue car la température est nettement plus basse, malgré le temps plus long. De plus il se produit une désorption de l'acétaldéhyde gazeux au cours du maintien dans un flux d'azote chaud.

La situation est cependant évolutive car la société COLORMATRIX, spécialisée dans les colorants liquides pour plastiques, a présenté fin 1999 un inhibiteur de la formation de l'acétaldéhyde au cours de la polycondensation en phase fondue. La nature de cet inhibiteur n'est pas encore connue. Si cette solution se révélait efficace on pourrait envisager un procédé entièrement continu en phase fondue, des matières premières au moulage des préformes bouteilles.

3 - RÉALISATION D'UN POLYMÈRE POUR BOUTEILLES.

3 – 1 - ABSENCE DE COLORATION.

Cette exigence est difficile à satisfaire car l'œil est un juge très sévère qui détecte la moindre nuance jaune sur un polymère. Cette exigence est identique à celle concernant les films d'emballage. Il est indispensable d'être extrêmement rigoureux à tous les stades du procédé de préparation du polymère :

- En utilisant des matières premières très pures.
- En filtrant les masses réactionnelles.
- En évitant les zones mortes dans les appareils où se produisent des dégradations thermiques.
- En évitant toutes les entrées d'air dans les appareils sous vide.
- En limitant les températures dans les réacteurs à 280°C, avec une limite à 285°C, pour éviter au mieux les dégradations thermiques.

Le moindre défaut est immédiatement sanctionné par une coloration parasite qui fait perdre alors au polymère son aspect "cristal incolore".

Le polymère à partir de TPA est avantage sur ce point car il contient moins de catalyseurs que le polymère à partir de DMT et sa vitesse de polycondensation est plus grande ce qui fait qu'il est naturellement moins coloré.

3 – 2 - TRANSPARENCE ET MAINTIEN DE LA TRANSPARENCE.

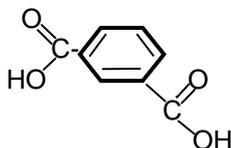
C'est une caractéristique spécifique au polymère pour bouteilles dans lequel bien évidemment on ne mettra pas d'agent de matification tel que TiO_2 . Ce sera donc un polymère "grand brillant" mais cela ne suffit généralement pas car on peut voir des marbrures et des opalescences qui apparaissent en différents endroits de la bouteille du fait de la cristallisation du polymère.

Pour restreindre les processus de cristallisation qui altèrent la transparence de l'objet fabriqué, il faut introduire une petite quantité d'éléments étrangers qui vont désorganiser la symétrie des chaînes macromoléculaires.

Classiquement deux moyens sont utilisés, soit simultanément, soit séparément :

- Au lieu de freiner par un inhibiteur (**sel de Na** par exemple) la formation du **diéthylène glycol** (DEG) par déshydratation entre deux molécules d'**éthylène glycol**, on laissera le DEG se former jusqu'à des teneurs de 2 % en poids environ. Ce diol étant plus long que l'éthylène glycol crée une dissymétrie dans les chaînes. Un fournisseur de procédé propose même une introduction de **triéthylène glycol** (T.E.G.) dans le polymère final. Ce type de solution n'est pas satisfaisant car on abaisse sensiblement la stabilité thermique du polymère du fait de la fragilité des enchaînements oxygénés -O-.

La solution la plus utilisée consiste à utiliser une petite quantité (1,5 à 3 % en mole) d'un diacide aromatique proche de l'acide téréphtalique mais dissymétrique. C'est le cas de l'**acide isophtalique** :



On utilise également (EASTMAN) le **1,4 - cyclohexane diol** :



Ces monomères dissymétriques ne modifient pas sensiblement les cinétiques de polycondensation mais ils diminuent le point de fusion de plusieurs °C ce qui est sans conséquence.

3 -3 - RÉSISTANCE AUX CHOCS ET A LA PRESSION.

Cette résistance s'obtient par une masse moléculaire en général plus élevée que celle des polymères pour textile et qui se rapproche des masses moléculaires des fils à usages techniques.

En s'exprimant en terme de viscosité intrinsèque (V.I.), on aura :

- Polymères pour textiles V.I. de 0,63 à 0,68 - soit \overline{M}_n de 20 600 à 22 900
- Polymères classiques pour bouteilles V.I. de 0,75 à 0,85 - soit \overline{M}_n de 26 100 à 30 900

Ces masses élevées (Pour un polycondensat) sont le plus souvent obtenues par post-condensation à l'état solide à environ 220°C.

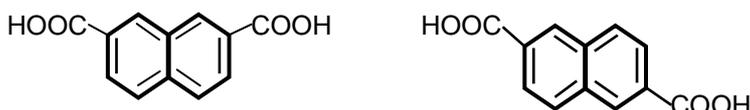
Si l'on accepte de mettre en œuvre des quantités plus importantes de polymère ou si l'on désire réaliser des flacons ne subissant que peu de contraintes (Produits de beauté, eau plate,) il est possible d'utiliser des polymères de masse moins élevée.

Un avantage de la post-condensation solide, qui est un procédé coûteux, est l'élimination facile des aldéhydes contenues dans le polymère, et provenant de dégradations thermiques, qui donnent un goût désagréable aux liquides contenus dans les bouteilles. La norme admise est une teneur inférieure à 1 ppm.

Il est important de souligner que la résistance mécanique n'est pas seulement obtenue par une masse moléculaire élevée mais également par une microcristallisation intense qui se produit au cours de l'étirage bidimensionnel de la préforme (cristallisation sous contrainte). Les microcristaux formés ont une taille inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible, ce qui conserve la transparence de la bouteille finie.

3 - 4 - EFFET BARRIÈRE VIS A VIS DU CO₂ ET DE O₂.

Une solution étudiée de façon intensive, notamment par AMOCO comme fabricant de molécules et par EASTMAN comme fabricant de polyester pour bouteilles, consiste à préparer, soit des copolyesters, soit de nouveaux homopolysters avec des monomères donnant une plus grande compacité à la structure macromoléculaire. C'est principalement le cas de l'**acide naphthalène dicarboxylique** qui possède deux isomères et dont la commercialisation a débuté en 1996 (construction d'une installation de 30 000 t./ an par AMOCO à DECATUR (U.S.A.). On peut remarquer qu'AMOCO fait également la promotion de ce diacide pour la préparation de polyester à usages textiles.



L'homopolymère avec l'**acide 2,6 - naphthalène dicarboxylique** et l'**éthylène glycol**, dont le point de fusion est supérieur de 13 à 15°C à celui du polyester PET, présente un effet barrière multiplié par 3 mais pour un coût plus élevé.

Remarque : Une description schématique de la fabrication d'une bouteille en polyester est donnée à la figure 4-40.

On opère généralement en deux stades : moulage d'une préforme de petites dimensions puis soufflage de la préforme aux dimensions de la bouteille. Il existe néanmoins un procédé de moulage/soufflage en un seul stade.

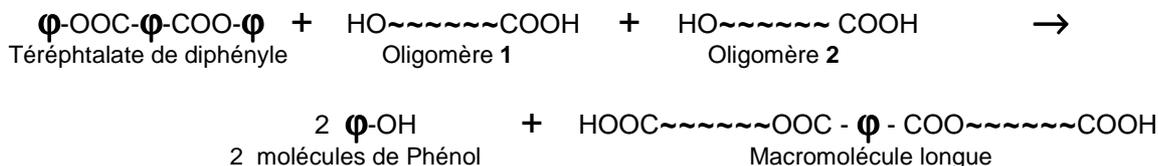
4 - APPARITION INDUSTRIELLE DES COUPLEURS DE CHAINES POUR L'OBTENTION DE HAUTES VISCOSITÉS EN POLYESTER.

Dans son principe un coupleur de chaîne est une molécule bifonctionnelle qui, dans les phases finales d'une polycondensation, peut coupler deux oligomères d'une masse moléculaire déjà importante pour obtenir, dans un temps

très court, une macromolécule d'une masse très élevée. C'est un moyen d'accroître la productivité d'un procédé et de réduire les dégradations.

Les études sur les coupleurs de chaînes sont anciennes et ont surtout porté sur l'accroissement de la masse moléculaire du polyester **PET**. Les applications industrielles ont cependant toujours buté sur le dégagement de produits secondaires gênants, sinon polluants, durant le couplage

Citons pour mémoire, à titre d'exemple, le **téréphtalate de diphenyle** breveté à la fin des années 60. Le défaut rédhibitoire était le dégagement de phénol polluant au cours du couplage :

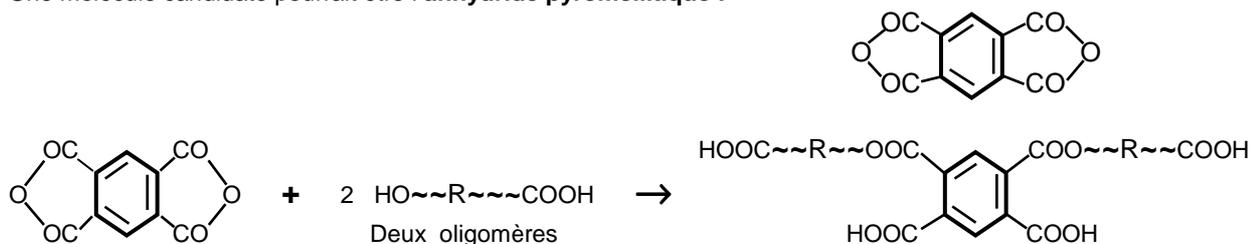


A partir de 1995 ont été annoncées des molécules de couplage non décrites pour cause de dépôt de brevets (SINCO, ZIMMER, BUHLER,) qui agissent sans dégagement de produits secondaires.

Elles sont introduites dans les phases finales de la polycondensation en phase fondue pour obtenir plus rapidement la viscosité désirée, ou avant la post-condensation en phase solide pour en doper la cinétique. Dans le cas d'une SSP de polyester PET, on aurait dans des conditions données (résultats cités par SINCO - Juillet 1996) :

Evolution de la viscosité intrinsèque (dl/g)	Durée de la post-condensation solide en heures						
	0 (initial)	1	2	3	4	5	6
Sans additif	0,65	0,655	0,66	0,67	0,695	0,705	0,725
Avec additif	0,65	0,705	0,755	0,805	0,85	0,895	0,945

Une molécule candidate pourrait être l'**anhydride pyromellitique** :



Peu d'informations ont filtré sur les réalisations industrielles éventuelles.

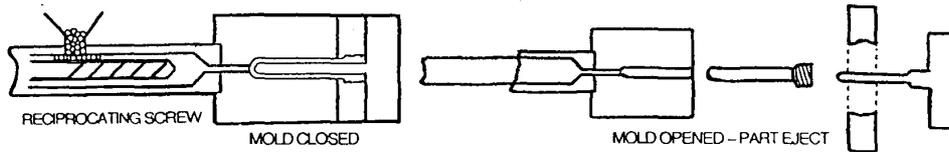
Rappelons enfin le procédé NG3 de Du PONT revendiqué plus économique et décrit au paragraphe 2-6-3 de ce chapitre QUATRE.

Figure 4 - 40

FABRICATION D'UNE BOUTEILLE EN POLYESTER
- PROCÉDE LE PLUS CLASSIQUE PASSANT PAR UNE PRÉFORME -

1 - Moulage de la préforme.

Il s'agit d'un petit tube, épais de quelques millimètres, d'une quinzaine de centimètres de longueur et d'environ 25 millimètres de diamètre. Le diamètre est identique mais la longueur n'est que d'une dizaine de centimètres lorsqu'on veut obtenir des bouteilles de 33 centilitres par exemple. La préforme est fermée à un bout. L'autre bout est constitué par le goulot de la bouteille à ses dimensions définitives (de type vissé ou non). Cette préforme est obtenue par moulage à partir du polymère fondu avec des machines à haute cadence (30 préformes par minute par exemple). C'est au moment du moulage qu'on incorpore éventuellement un colorant transparent.



2 - Réchauffage et soufflage.

La préforme est réchauffée au dessus de la T_g , soit 110 à 130 °C, puis placée dans un moule. Une tige descend dans la préforme, pour pousser le fond vers le fond du moule, pendant qu'on insuffle de l'air comprimé. Le soufflage est très rapide et génère des contraintes intenses qui induisent une microcristallisation dans l'ensemble du polymère.

