

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication : **2 871 461**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **04 13188**

51) Int Cl<sup>7</sup> : C 07 C 309/06, C 07 C 313/02

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 10.12.04.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.12.05 Bulletin 05/50.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 10/12/04 bénéficiant de la date de dépôt du 10/06/04 de la demande initiale n° 04 06264.

71) Demandeur(s) : ARKEMA Société anonyme — FR.

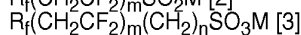
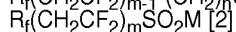
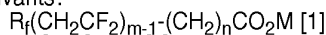
72) Inventeur(s) : KAPPLER PATRICK et LINA MARIE JOSE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) PROCÉDE DE FABRICATION DE POLYMERE FLUORE ET AGENTS SURFACTANTS POUR CE PROCÉDE.

57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation d'une dispersion aqueuse d'au moins un monomère fluoré cette dispersion contenant en outre un tensioactif fluoré, un initiateur radicalaire (ou amorçeur), éventuellement un agent de transfert et éventuellement une paraffine dans lequel le tensioactif fluoré est choisi parmi un ou plusieurs des produits suivants:



dans lesquels:

R<sub>f</sub> est un groupement perfluoroalkyl linéaire ou ramifié comportant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4,

m est un nombre entier de 2 à 6,

n est un nombre entier de 0 à 2

n' est 0 ou 2,

M est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant alkyl inférieur.

A titre d'exemple le procédé de l'invention est utile pour la polymérisation des monomères vinyliques fluorés tels que par exemple le tétrafluoroéthylène C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (TFE), le fluo-

rure de vinylidène H<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub> (VDF), l'hexafluoropropène CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>3</sub> (HFP) et leurs copolymères.

FR 2 871 461 - A1



**Domaine de l'invention**

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation d'une dispersion aqueuse de monomères fluorés. Ces monomères fluorés peuvent être choisis parmi le fluorure de vinylidène (CF<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> aussi désigné par l'abréviation VDF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le fluorure de vinyle, le perfluoro(méthyl vinyl éther).

D'une manière générale, comme l'enseigne l'état de la technique, de telles dispersions aqueuses de monomères fluorés contiennent un surfactant fluoré, un initiateur radicalaire ou amorceur, éventuellement un agent de transfert des chaînes et éventuellement une paraffine. Les surfactants utilisés à ce jour pourraient être biopersistants et bioaccumulables. Le procédé de la présente invention utilise des surfactants qui ne présentent pas ces inconvénients.

15

**L'art antérieur et le problème technique**

La polymérisation de monomères fluorés requiert l'utilisation de tensioactifs (désignés aussi par "surfactants"), eux aussi fluorés qui possèdent des propriétés remarquables. Les liaisons C-F très fortes, ainsi que les caractéristiques des atomes de fluor (forte électronégativité, petite taille et faible polarisabilité) confèrent d'excellentes propriétés émulsifiantes, une bonne stabilité thermique et chimique. Bien qu'il en existe de différentes sortes, les sels d'acides carboxyliques ou sulfoniques constituent les produits les plus fréquemment employés. Notamment les acides carboxyliques perfluorés sous les noms génériques de PFOA (perfluorooctyl acid C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COOH sous forme de sels d'ammonium ou de lithium) ou d'APFO (ammonium perfluorooctanoate) sont de loin les plus utilisés industriellement d'autant qu'en raison de l'absence de terminaisons par transfert d'hydrogène, ils sont jusqu'alors les seuls qui permettent l'obtention d'élastomères de PTFE de très hautes masses molaires. Ces tensioactifs pourraient être biopersistants et bioaccumulables. On a trouvé que des tensioactifs partiellement fluorés ne présenteraient pas ces inconvénients.

30

Les brevets **US 5.998.521** et **US 6.013.795** décrivent la synthèse et l'utilisation de tensioactifs alpha-branchés pour la polymérisation en émulsion.

La formule générale de cette classe de tensioactifs est la suivante :

$[Rf-CF(Rf)]_p-C(=O)X$  dans laquelle :

- 5
- Rf désigne une chaîne perfluoroalkylée (6 à 19 carbones),
  - Rf' désigne une chaîne perfluoroalkylée (1 à 10 carbones),
  - X=OM et M=NH<sub>4</sub>, Li, Na, K, H.

Ceux-ci présentent l'avantage de ne pas être bioaccumulables. Ces tensioactifs possèdent une ramification en alpha de la fonction acide qui fragilise la

10 molécule et améliore sa biodégradabilité. En particulier ces tensioactifs peuvent être dégradés par un traitement thermique. L'un de ces tensioactifs est C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-COONH<sub>4</sub>. Il est applicable à la polymérisation de TFE, VDF, et la copolymérisation de HFP et VDF.

L'art antérieur a déjà décrit l'utilisation de tensioactifs partiellement

15 fluorés pour faire des polymères fluorés.

Le brevet **FR 2.286.153** (=US 4025709) décrit un procédé de polymérisation ou de copolymérisation en émulsion de VDF en présence de tensioactifs de type Rf-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>M où M est un ion de valence 1, et Rf un

20 perfluoroalkyl contenant de 4 à 10 atomes de carbone. Le procédé permet d'obtenir des polymères de masse moléculaire ajustable à volonté.

Le brevet **WO 97 08 214** décrit l'utilisation des dérivés sulfoniques du type C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M, M étant un cation de valence 1 pour la polymérisation en milieu aqueux de monomères fluorés. Il s'applique à la polymérisation du

25 tetrafluoroéthylène (TFE) et à sa copolymérisation avec le VDF ou des perfluorooléfines ou des perfluoro(vinyl éthers). L'intérêt de ce tensioactif est d'ordre toxicologique. En effet, il est beaucoup moins bioaccumulable que les PFOA, tandis que son homologue en C8 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M est plus bioaccumulable que le C6. Ces tensioactifs lorsqu'ils sont présents sous forme

30 fluorés.

Le brevet **US 5763552** décrit des composés partiellement fluorés de formule :

$R_f(CH_2)_mR'_f-CO_2M$  dans lesquels :

- $R_f=C_{3-8}$  perfluoroalkyl ou  $C_{3-8}$  perfluoroalkoxy,
  - $R'_f=C_{1-4}$  perfluoroalkylene
  - $M=NH_4, Li, Na, K, H$
- 5
- $m=1-3$ .

La particularité de ces composés est la présence d'un groupement alkyl, positionné entre deux groupements perfluorés. D'après les inventeurs, le transfert d'hydrogène avec ce type de tensioactif est moins important qu'avec un tensioactif classique tel que les perfluoroéthylsulfonates ( $R_fC_2H_4SO_3M$ ). Ces composés s'avèrent utiles pour la polymérisation en émulsion de monomères fluorés (TFE, VDF ou HFP) Les polymères obtenus (PTFE ou autres) présentent un fort poids moléculaire malgré la présence d'hydrogène dans le tensioactif. Ces surfactants présentent des caractéristiques de bioaccumulation qui augmentent avec la longueur des chaînes perfluorées mais ceux ayant des chaînes perfluorées courtes sont peu efficaces pour la stabilisation des latex de PVDF.

10

15

La demande de brevet **EP A1-0816397** décrit un procédé de polymérisation de VDF en microémulsion en la présence éventuelle de 0,1 à 10 % en moles d'un ou plusieurs autres comonomères fluorés. La microémulsion comprend un (per)fluoropolyéther ayant des groupes terminaux neutres ou des fluoropolyoxyalkylènes et un surfactant à base de (per)fluoro-polyéthers ayant des groupes terminaux carboxylate, de préférence carboxylate de sodium. Les polymères fluorés ont un indice de blancheur amélioré et leur taux en surfactant résiduel est abaissé et peut atteindre 70 p.p.m. Ce type de surfactant à base de perfluoropolyether, en particulier ceux de faible masse sont les plus efficaces. Cependant ils présentent l'inconvénient d'être toxiques.

20

25

Le brevet **FR 2.220.504** décrit la préparation des acides  $R_f(CH_2CF_2)_{m-1}CH_2-COOH$  par réaction de l'acide nitrique sur  $R_f(CH_2CF_2)_mI$  avec  $R_f = C_{3-14}$ ,  $m=1-3$

Le brevet **FR 2.220.505** décrit les acides  $R_f[CH_2C(R_1)F]_mCH_2CH_2-COOH$  dans laquelle  $R_f=C_{4-12}$  perfluoroalkyl,  $R_1= H$  ou  $F$  et  $m=1-3$ . Obtenus par hydrolyse des nitriles correspondants ils sont utilisés pour la préparation de

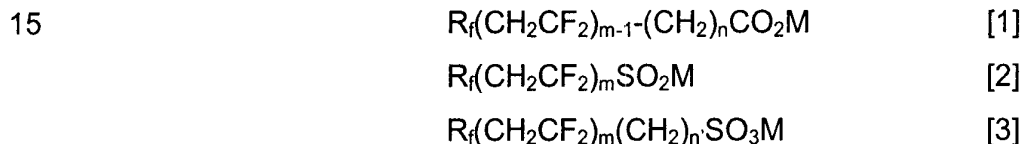
30

produits de traitement hydrophobe et oléophobe des substrats poreux, rien ne suggère leur usage comme tensioactif dans la préparation des polymères fluorés.

On a maintenant trouvé que des tensioactifs contenant au moins deux motifs  $-(CH_2-CF_2)-$  convenaient pour la fabrication de polymères fluorés sans présenter les inconvénients cités plus haut

### ***Brève description de l'invention***

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation d'une dispersion aqueuse d'au moins un monomère fluoré, cette dispersion contenant en outre un tensioactif fluoré, un initiateur radicalaire (ou amorceur), éventuellement un agent de transfert et éventuellement une paraffine, dans lequel le tensioactif fluoré est choisi parmi un ou plusieurs des produits suivants :



Dans lesquels :

- $R_f$  est un groupement perfluoroalkyl linéaire ou ramifié comportant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4,
- $m$  est un nombre entier de 2 à 6,
- $n$  est un nombre entier de 0 à 2
- $n'$  est 0 ou 2,
- $M$  est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant alkyl inférieur. On entend par alkyl inférieur un nombre d'atomes de carbone d'au plus 4 et en général valant 2 ou 3.

Avantageusement on utilise les sels d'ammonium, ils ont l'avantage de conduire à des polymères de haute pureté. Dans le cas général on choisira le contre-ion qui évite le jaunissement du polymère lors des traitements thermiques.

Avantageusement dans les formules [1] à [3]  $m=3,4,5$ .

Le procédé de l'invention présente les avantages suivants :

- 5 • biopersistance plus faible liée à un nombre de motifs  $\text{CF}_2$  dans le tensioactif au maximum de 5 et avantageusement de 4,
- aptitude moindre à se concentrer dans les cellules, cette aptitude peut se modéliser par un calcul de Log de KOW tel que défini plus loin dans le texte.
- 10 • bonne stabilité thermique en particulier du PVDF contenant des résidus de tensioactif sous forme ammonium pouvant aller jusqu'à 1000 ppm. Ce résultat est inattendu compte tenu de la très mauvaise stabilité thermique des PVDF contenant entre 300 et 1000 ppm de  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$  ou  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ .

15 A titre d'exemple le procédé de l'invention est utile pour la polymérisation des monomères vinyliques fluorés tels que par exemple le tétrafluoroéthylène  $\text{C}_2\text{F}_4$  (TFE), le fluorure de vinylidène  $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$  (VDF), l'hexafluoropropène  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  (HFP) et leurs copolymères.

20 Les polymérisations du procédé de l'invention sont généralement amorcées par des initiateurs de radicaux de la famille des peroxydes organiques, des peresters tels que des percarbonates ou perpivalates, ou bien des persels minéraux tels que les persulfates de potassium ou d'ammonium. De préférence, l'initiateur radicalaire mis en œuvre représente de 0,05 à 1 % en poids par rapport au poids total du / ou des monomères fluorés mis en œuvre. La polymérisation est généralement réalisée à des pressions de 40 à 120 bar ;  
25 entre 40 et 130°C de préférence entre 50 et 90°C. La quantité de tensioactif nécessaire dépend de la concentration en monomère dans la dispersion. Elle dépend aussi de la taille des particules de polymère requises. Avantageusement le surfactant fluoré mis en œuvre représente de 0,05 à 0,5 % en poids par rapport au poids total du ou des monomères fluorés mis en œuvre.

30 La polymérisation en dispersion aqueuse peut être effectuée en présence d'une paraffine d'un point de fusion allant de 40 à 70°C et représentant de 0,005 à 0,1 % en poids par rapport au poids total du ou des

monomères fluorés. Les masses molaires peuvent être réglées par ajout d'un agent de transfert de chaînes.

Le polymère peut être isolé par les méthodes classiques telles que précipitation, par ajout d'un électrolyte ou d'un solvant, par transformation en  
5 poudre sèche par atomisation, par cryogénie. Le latex peut également être stabilisé pour applications par enduction, couchage ou imprégnation.

Selon la nature du tensioactif et ses proportions le procédé est dit "en émulsion", ou tous autres procédés dérivés de l'émulsion (microsuspension, miniémulsion...) lesquels sont parfaitement connus par l'homme de l'art. Après  
10 la fin de la polymérisation on sépare le polymère fluoré de l'eau et des restes éventuels des réactifs engagés.

Dans le cas des procédés type émulsion, le polymère se présente sous la forme d'un latex composé de particules très fines, dont le diamètre moyen est généralement inférieur à 1 micron. Ce latex peut être coagulé et éventuellement  
15 concentré en éliminant une partie de l'eau par exemple par centrifugation. Dans l'état coagulé, il est également possible d'obtenir une crème aérée moins dense que l'eau qu'on peut laver avec de l'eau déionisée selon des techniques déjà décrites par l'art antérieur (brevets US 4,218,517 et EP 0 460 284). Puis on peut sécher la crème lavée en la mettant au contact d'un gaz chaud dans un  
20 atomiseur et on recueille le polymère fluoré en poudre. Cette technique est connue et utilisée dans les procédés de fabrication du PVDF.

L'efficacité du tensioactif dans la polymérisation pourra être caractérisée par le rendement, le taux de flocculat, son taux résiduel après atomisation, et la stabilité thermique du polymère sous forme de poudre sèche.

25 L'invention est particulièrement utile pour la préparation du PVDF homopolymère ou copolymère.

Les produits de formule [1] dans lesquels Rf est C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> et m=4,5 et les produits de formule [2] et [3] sont nouveaux en tant que produits. L'invention concerne ces produits.

**Description détaillée de l'invention**

**S'agissant du polymère fluoré** on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient,  
5 directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.

A titre d'exemple de monomère on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE);  
10 l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkylvinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE).

Le polymère fluoré peut être un homopolymère ou un copolymère, il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène.

15 A titre d'exemple le polymère fluoré est choisi parmi :

- Les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VDF) contenant de préférence au moins 50% en poids de VDF, le copolymère étant choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>) et le tétrafluoroéthylène (TFE),
- 20 - Les homo- et copolymères du trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>),
- Les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VDF et/ou VF<sub>3</sub>.

25 Avantageusement le polymère fluoré est du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) homopolymère ou copolymère. De préférence le PVDF contient, en poids, au moins 50% de VDF, plus préférentiellement au moins 75% et mieux encore au moins 85%. Le comonomère est avantageusement l'HFP.

30 **S'agissant de l'amorceur** on désigne ainsi tout générateur de radicaux capable de provoquer la polymérisation des monomères fluorés dans le procédé décrit plus haut. De préférence l'amorceur (ou initiateur radicalaire)

mis en œuvre représente de 0.05 à 1 % en poids par rapport au poids total du ou des monomères fluorés mis en œuvre.

L'initiateur peut être organosoluble. On peut citer essentiellement les peroxydes hydrocarbonés, tel que le di-tertiobutylperoxyde, le di-cumylperoxyde  
5 ou le peroxyde de benzoyle, les peroxydicarbonates de dialkyle, tel que le diéthyl ou di-iso-propylperoxydicarbonate ou di-n-propylperoxydicarbonate, les peracides ou peresters, tel que le perpivalate de t-butyle ; le perpivalate de t-amyle ou le peroxybenzoate de t-butyle.

L'initiateur peut être un persulfate, avantageusement un persulfate  
10 alcalin et de préférence un persulfate de potassium ou d'ammonium.

**S'agissant de l'agent de transfert**, on désigne ainsi tout produit qui permet de limiter la masse molaire du polymère tout en propageant la réaction de polymérisation. Il présente le plus souvent une liaison hydrogène sensible à  
15 une attaque radicalaire. A titre d'exemple on peut citer l'éthane, le propane l'acétone, l'isopropanol, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le diéthyléther, le méthyltertiobutyle éther, l'acétate de n-butyle, le malonate de diéthyle et le carbonate de diéthyle, le HFA161 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$ ) et différents composés chlorofluorocarbonés. La quantité d'agent de transfert dépend essentiellement  
20 de sa nature et de la masse molaire moyenne désirée pour la fraction de polymère obtenue en sa présence, laquelle conditionne la viscosité moyenne du produit final. De préférence, l'agent de transfert mis en œuvre représente de 0,05 à 5 % en poids par rapport au PVDF fabriqué. Avantageusement on utilise l'acétate d'éthyle.

25

**Avantageusement on ajoute aussi, en plus du tensioactif, une paraffine.** La paraffine mise en œuvre a un point de fusion allant de 40 à 70°C et représente de 0,005 à 0,1 % en poids par rapport au poids total des monomères fluorés.

30

**S'agissant de la mise en œuvre du procédé**, selon une forme avantageuse l'invention est un procédé discontinu ou semi-continu de fabrication de polymère fluoré dans lequel :

- 5           • on charge le réacteur de polymérisation avec de l'eau, le tensioactif et éventuellement une paraffine,
- le réacteur est désaéré pour éliminer l'oxygène,
- le réacteur est porté à la température choisie et on charge le monomère fluoré et éventuellement un (ou plusieurs) comonomère éventuel jusqu'à atteindre la pression voulue,
- 10          • l'agent de transfert éventuel est introduit dans le réacteur soit en totalité soit en partie au départ et en partie au cours de la polymérisation,
- on ajoute l'initiateur en totalité ou en partie pour démarrer la polymérisation et la baisse de pression qui en résulte est compensée par l'ajout de monomère fluoré et du comonomère éventuel,
- 15          • le reste éventuel de l'initiateur est ajouté au cours de la polymérisation,
- après introduction de la quantité prévue de monomère fluoré et de comonomère éventuel le réacteur est dégazé et on sépare par tout moyen le polymère fluoré de l'eau et des restes éventuels des réactifs engagés.

20

La température choisie est la température suffisante pour polymériser les monomères et est de l'ordre de 45 à 130°C. La pression voulue est de l'ordre de 40 à 120 bar.

25           Le volume d'eau dans lequel on réalise la dispersion des monomères, les quantités de tensioactif, d'initiateur et d'agent de transfert sont déterminables facilement par l'homme de métier. On effectue la polymérisation dans un réacteur agité puis on sépare par tout moyen le polymère fluoré (il est sous forme de particules solides ) et l'eau. Ces techniques sont connues en elles-mêmes et sont décrites dans les brevets US 4025709, US 4569978, US  
30   4360652, EP 626396 et EP 0655468.

**On décrit maintenant un autre mode de réalisation possible.** Après chargement du réacteur de polymérisation avec de l'eau, du tensioactif,

éventuellement de la paraffine, de l'agent de transfert en partie ou en totalité et de l'initiateur radicalaire en partie ou en totalité, on pressurise le réacteur, après avoir éliminé l'oxygène, en y ajoutant un monomère fluoré seul ou en mélange avec un autre monomère fluoré insaturé et on porte à la température choisie.

5            Pendant la polymérisation on rajoute le ou les monomères fluorés pour maintenir la pression ainsi que de l'initiateur par incréments ou par addition continue. L'agent de transfert peut être mis au départ ou au cours de la polymérisation.

10            Après introduction de la quantité prévue de monomère(s) fluoré(s), le réacteur est dégazé et la dispersion de polymère fluoré vidangée. Cette dispersion est désignée par latex dans les procédés en émulsion.

Le latex est dilué puis introduit dans un coagulateur ou il est soumis à un cisaillement en présence d'air. Sous l'effet cumulé de ces deux actions, le latex se transforme en bouillie aérée d'une densité inférieure à celle de l'eau.

15            Cette bouillie peut être lavée à contre-courant avec de l'eau désionisée selon le procédé décrit dans EP 0460284. L'étape de lavage permet d'éliminer des espèces hydrosolubles incorporées avant la polymérisation ou générées durant la polymérisation. A la sortie de la colonne de lavage la bouillie aérée est envoyée dans un récipient de stockage avant d'être dirigée par pompage dans  
20 un atomiseur qui la transforme en une poudre sèche. On peut aussi atomiser la bouillie sans lavage préalable. Cette étape de séchage dans un atomiseur peut également être appliquée au latex initial, éventuellement dilué, au latex coagulé par exemple par cisaillement mécanique avec ou sans dilution préalable ou encore à la crème aérée.

25            **On décrit maintenant un autre mode de réalisation possible.** On prépare une dispersion aqueuse de l'amorceur organosoluble stabilisé par un tensioactif pouvant être celui utilisé pour conduire la polymérisation. Pour réaliser cette dispersion, on mélange l'eau, l'amorceur et du tensioactif dans un disperseur. C'est cette dispersion qui est ajoutée au début puis éventuellement au cours de  
30 la polymérisation.

Après chargement du réacteur de polymérisation avec de l'eau, du tensioactif, éventuellement de la paraffine, on ajoute l'agent de transfert

éventuel, on pressurise le réacteur, après avoir éliminé l'oxygène, en y ajoutant le monomère fluoré ou en mélange avec le comonomère et on porte à la température choisie. Avantageusement, l'émulsion aqueuse est polymérisée à une température de 45 à 130°C. De préférence, la polymérisation est réalisée à

5 une pression absolue de 40 à 120 bar. Le démarrage de la réaction est obtenu par addition de la dispersion d'amorceur.

Pendant la polymérisation on rajoute éventuellement le monomère fluoré seul ou en mélange avec un comonomère pour maintenir la pression ou pour obtenir une variation de pression contrôlée. On procède éventuellement à

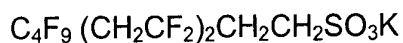
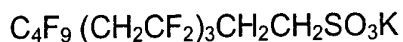
10 l'addition de l'amorceur par incréments ou en continu. Après introduction de la quantité prévue de monomère(s) fluoré(s), le réacteur est dégazé et la dispersion de polymère fluoré vidangée. On peut récupérer le polymère fluoré comme décrit dans le procédé précédent.

15 **S'agissant du tensioactif** avantageusement M est l'ammonium. Avantageusement Rf contient de 2 à 4 atomes de carbone. Avantageusement m vaut 3, 4 ou 5. Avantageusement n vaut 0 ou 1. On peut utiliser un mélange de tensioactifs, par exemple un mélange de produits de formule [1] ou d'un produit de l'une quelconque des formules avec au moins un autre produit d'une

20 autre formule ou des deux autres ou toutes combinaisons de ces possibilités.

Il est de préférence choisi parmi un ou plusieurs des produits suivants :

- 25
- 30
- $C_2F_5(CH_2CF_2)_3-CH_2CO_2NH_4$
  - $C_2F_5(CH_2CF_2)_2-CH_2CO_2NH_4$
  - $C_2F_5(CH_2CF_2)_3-CO_2NH_4$
  - $C_2F_5(CH_2CF_2)_2-CO_2NH_4$
  - $C_3F_7(CH_2CF_2)_2-CH_2CO_2NH_4$
  - $C_3F_7(CH_2CF_2)_3-CO_2NH_4$
  - $C_4F_9(CH_2CF_2)_3-CO_2NH_4$
  - $C_4F_9(CH_2CF_2)_2-CH_2CO_2NH_4$
  - $C_4F_9(CH_2CF_2)_2-CO_2NH_4$
  - $C_2F_5(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2SO_3K$
  - $C_3F_7(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SO_3K$



Le tensioactif représente de 0.05 à 0.5% en poids de préférence 0.01 à 0.025% par rapport au poids total des monomères fluorés.

- 5 L'avantage de tels composés est de ne pas comporter de chaîne perfluorée de plus de quatre atomes de carbones susceptibles de se bioaccumuler. Ce caractère dépend de l'aptitude du tensioactif à migrer plus ou moins dans les cellules vivantes. Un mode de simulation de cette propriété est accessible par calcul du log KOW. Plus cette valeur est élevée plus la substance risque de
- 10 migrer dans les cellules, ainsi les calculs ont été faits pour comparer un tensioactif selon l'invention, aux produits les plus utilisés :

Le calcul de KOW est détaillé dans KOWWIN sur le site EPA après codage des structures moléculaires par le système SMILES (Weiniger D.J.Chem Inf .Comput .Sci. 28 (1) : 31-6)

15	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{-CO}_2\text{NH}_4$	log KOW = 2.78
	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{-CO}_2\text{NH}_4$	log KOW = 3.01
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{NH}_4$	log KOW = 6.65

- Dans ce procédé la stabilité thermique du polymère fluoré reste bonne malgré un taux de tensioactif résiduaire pouvant aller jusqu'à 1000 ppm à la
- 20 différence des tensioactifs du type  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$  et  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$  de l'art antérieur. Cette caractéristique nouvelle permet une finition simplifiée telle que séchage par atomisation ou sécheur rotatif sans étape de lavage préalable. On peut aussi dans le cas d'un procédé en émulsion utiliser un mode de finition du latex par coagulation et lavage comme décrit dans le brevet US 4128517 ce qui
- 25 permet de préparer un polymère fluoré de bonne stabilité thermique.

### S'agissant de la synthèse du PVDF

- l'initiateur est avantageusement le persulfate de potassium, le peroxydicarbonate de n-propyle, le peroxydicarbonate d' isopropyle, le
- 30 ditertiobutyle peroxyde, le peroxy-pivalate de tertiobutyle, le peroxy-pivalate de tertio amyle.

l'agent de transfert est avantageusement l'acétate d'éthyle, l'éthane, le propane, le malonate de diéthyle, le carbonate de diéthyle.

le tensioactif est avantageusement :

- $C_2F_5-(CH_2CF_2)_3-COONH_4$   
 5  $C_2F_5-(CH_2CF_2)_3-CH_2-COONH_4$   
 $C_2F_5-(CH_2CF_2)_2-COONH_4$   
 $C_2F_5-(CH_2CF_2)_2-CH_2COONH_4$   
 $C_3F_7-(CH_2CF_2)_3-CH_2-COONH_4$   
 $C_4F_9-(CH_2CF_2)_3-CH_2-COONH_4$   
 10  $C_2F_5 (CH_2CF_2)_3CH_2CH_2SO_3K$   
 $C_4F_9 (CH_2CF_2)_3CH_2CH_2SO_3K$

**S'agissant de la préparation du tensioactif de formule [1],** Les produits de structure  $R_f(CH_2CF_2)_{m-1}-(CH_2)_nCO_2M$  peuvent être obtenus selon des techniques connues :

- 15 - par réaction de l'acide nitrique sur  $R_f(CH_2CF_2)_m-I$  et hydrolyse de nitrates  
 - par réaction de l'oléum sur  $R_f(CH_2CF_2)_m-I$  et hydrolyse des sulfates  
 - par réaction de l'oléum sur les dérivés éthylénés correspondants  $R_f(CH_2CF_2)_m CH_2 CH_2-I$   
 20 - par hydrolyse des nitriles  $R_f(CH_2CF_2)_m CH_2CH_2-CN$  correspondants  
 - par oxydation des oléfines correspondantes  $R_f(CH_2CF_2)_m CH=CH_2$   
 - par oxydation des alcools correspondants  $R_f(CH_2CF_2)_{m-1}-(CH_2)_{n+1}OH$   
 - par oxydation des oléfines  $R_f(CH_2CF_2)_{m-1}-CH=CF_2$

Les précurseurs iodés  $R_f(CH_2CF_2)_m-I$  sont obtenus, de façon bien connue, par 25 télomérisation d'iodure de perfluoroalkyle  $C_nF_{2n+1}I$  avec le fluorure de vinylidène, par exemple, en phase liquide en présence d'un amorceur de type peroxyde. Le mélange issu de la télomérisation pourra être fractionné pour isoler les différents composés de  $m=1,2, 3, 4, 5, 6$ .

Les oléfines  $R_f(CH_2CF_2)_{m-1}-CH=CF_2$  peuvent être préparées, par 30 exemple, par chauffage de  $R_f(CH_2CF_2)_m-I$  en présence d'eau et de triéthylamine.

L'oxydation des oléfines  $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_{m-1}\text{-CH=CF}_2$  peut être réalisée à l'aide de réactifs classiques tels que permanganate ou bichromate de potassium. Cependant elle ne conduit pas à un seul acide carboxylique, car l'attaque de l'oxydant se fait à la fois sur le carbone fluoré en  $\alpha$  de l'oléfine et en  
5 moindre proportion sur le carbone protoné en position  $\beta$ .

Une autre méthode de synthèse des acides carboxyliques de formule [1] consiste à partir des sulfinates correspondants  $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m\text{-SO}_2\text{Na}$  de formule [2]. Les sulfinates peuvent être préparés par analogie avec des techniques connues décrites en série perfluorée, par exemple par Chang-Ming HU au  
10 J.Org.Chem Vol 56 N°8, 1991, page 2803, par réaction d'hydrosulfite de sodium (dithionite) sur le dérivé iodé en milieu eau-acétonitrile ou eau-éthanol en présence d'un neutralisant alcalino-terreux, de préférence l'hydrogène carbonate de sodium. La transformation des sulfinates peut se faire par analogie avec la méthode décrite par des chercheurs chinois du Shanghai  
15 Institute of Organic Chemistry qui, à partir de sulfinates perhalogénofluoroalkylés et d'un système oxydant ou rédox  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ont obtenu des acides perhalogéno-fluorocarboxyliques (*Journal of Fluorine Chemistry* 49 1990 pp433-437), et par photo-oxydation sous irradiation UV dans le méthanol avec une lampe à mercure haute-  
20 pression, à température ambiante et en présence d'oxygène, ont identifié les esters méthyliques correspondants (*Tetrahedron Letters* 30 N°48 pp 6717-6720).

Il a maintenant été montré que l'on peut obtenir les acides carboxyliques  $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_{m-1}\text{-CH}_2\text{COOH}$  par dissolution dans l'eau des sulfinates  
25  $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m\text{-SO}_2\text{Na}$  et génération de radicaux à l'aide d'amorceurs hydrosolubles tels que certains azoïques.

La quantité d'amorceur pourra varier par exemple de 0.01 à 0.2 en rapport molaire par rapport au sulfinate. Il sera, de préférence, ajouté en solution, lentement de façon à générer les radicaux peu à peu afin d'éviter les  
30 réactions radicalaires secondaires.

La réaction sera effectuée, de préférence, en milieu homogène dans un solvant organique ou dans l'eau, à une concentration pouvant varier selon la

solubilité des sulfonates précurseurs, de quelques pour cents à 70-80% en poids, de préférence entre 10 et 30%. La température de réaction dépendra de l'amorceur de radicaux utilisé. A titre d'exemple elle se situe entre 45 et 70°C.

Le milieu réactionnel peut être un ou plusieurs solvants organiques polaires dans lesquels sont solubles les sulfinates comme par exemple les alcools, les esters et les cétones. Afin d'éviter les réactions secondaires on choisira de préférence l'ester qui a préalablement servi à extraire le sulfinat

Dans ce cas on pourra utiliser un initiateur de radicaux de la famille des azoïques les plus courants tels que le 2,2'-azobis isobutyronitrile (AZDN® d'ATOFINA) ou le 2,2'-azobis (2-Methylbutanenitrile) (Vazo®67 de DuPont)

Il peut être avantageux d'effectuer la réaction en milieu aqueux. La plupart des sulfinates fluorés étant solubles dans l'eau, on choisira un amorceur azoïque hydrosoluble tel que les produits commerciaux suivants : l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (Azocarboxy® d'ATOFINA), le chlorhydrate de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) (V50 de Wako), le chlorhydrate de 2,2'-azobis[(2-(2-imidazolin-2-yl)propane)] (Vazo® 44WSP de DuPont).

La transformation des sulfinates en acides carboxyliques peut avantageusement être réalisée dans le milieu réactionnel de synthèse des précurseurs sulfinates sans isolement de ces derniers et sans élimination des sous-produits et sels minéraux avant ajout de l'amorceur radicalaire.

L'isolement des acides carboxyliques formés pourra se faire soit par décantation ou filtration soit par extraction avec un solvant organique, puis évaporation de ce dernier.

25

**S'agissant de la préparation du tensioactif de formule [2],** par réaction d'hydrosulfite de sodium (dithionite) sur le dérivé iodé en milieu eau-acétonitrile ou eau-éthanol en présence d'un neutralisant alcalino-terreux, de préférence l'hydrogène carbonate de sodium.

30

**S'agissant de la préparation du tensioactif de formule [3],**

Les produits de structure [3]  $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{M}$

Avec  $n' = 0$  peuvent être obtenus par des techniques connues telles que :

- Oxydation des sulfinates [2] par exemple par traitement à l'eau oxygénée

5 - Oxydation des sulfinates dans le milieu de polymérisation tel que décrit dans les brevets US 5285002 et US 5639837.

Avec  $n' = 2$  peuvent être obtenus par des techniques connues telles que :

- Méthanolyse des  $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$  correspondants

10 **S'agissant de l'évaluation des polymères fluorés** et d'abord de la stabilité thermique :

A partir de 40 g de poudre, on forme par moulage par compression sous 30 bars et à 205°C pendant 6 minutes une plaque de 260 x 20 x 4 mm qui est soumise à une trempe dans de l'eau à 20°C. La plaque est ensuite réchauffée dans un four METRASTAT® PSD 260 à 265°C pendant 1 heure en présence  
15 d'air. Après ce traitement thermique la plaque peut être plus ou moins colorée. La couleur est déterminée par une mesure d'indice de jaunissement. La plaque est mise sur une plaque céramique blanche calibrée et l'indice de jaunissement est mesuré par un colorimètre MINOLTA® CR 210 en utilisant la norme ASTM D 1925 pour le calcul de l'indice de jaunissement. Pour réduire l'écart type de  
20 cette mesure, celle ci est répétée un nouvelle fois et la valeur indiquée est un indice de jaune moyen avec un écart type de 1,5.

Détermination de l'indice de fluidité :

Cet indice de fluidité ("Melt Flow Index" ou indice de fluidité à l'état fondu) est déterminé à l'aide d'un fluidimètre selon la norme ISO 1133 à une température  
25 de 230°C et un poids de 5 kg. L'indice est exprimé selon la norme en g / 10 min.

### **Exemples**

30 Exemple 1 : Préparation d'un mélange de  $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{-CO}_2\text{NH}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$  en proportions en mole 70 / 30.

a) préparation du télomère  $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m\text{-I}$

Dans un autoclave de 3l préalablement inerté à l'azote sont injectés 1000g de  $C_2F_5I$  et 7g de catalyseur (cyclohexylpercarbonate). Puis 413g de fluorure de vinylidène sont introduits sous agitation. Le mélange est maintenu à 60°C sous 25bar pendant 6heures. Le télomère obtenu est fractionné par distillation sous

5 pression réduite pour obtenir les différentes longueurs de chaînes m

b) préparation de l'oléfine  $C_2F_5(CH_2CF_2)_{m-1}-CH=CF_2$

Dans un réacteur à double-enveloppe chauffée à l'aide d'un bain thermostatique, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et d'une sonde de température, on introduit 100g de

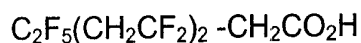
10 télomère iodé  $C_2F_5(CH_2CF_2)_4-I$  et 33g d'eau. Sur le mélange préalablement chauffé à 40°C sont coulés 23.2g de triéthylamine sans dépasser 45°C ; après 4 heures à 40°C le mélange réactionnel est décanté lavé à l'eau puis distillé à 68°C sous 4mbar. L'oléfine  $C_2F_5(CH_2CF_2)_3-CH=CF_2$  est obtenue avec un rendement de 80% et une pureté de 99%.

15 c) Oxydation de l'oléfine en acide carboxylique :

Dans un ballon tricol de 250ml équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et d'une sonde de température, sont chargés 18,7g de l'oléfine, 110g d'eau et 14.6g d' $H_2SO_4$  à 96%. Au

20 mélange chauffé à 60°C sont ajoutés peu à peu en 6 heures 24.9g de  $KMnO_4$ . Le mélange est refroidi et traité par  $Na_2SO_3$  ajouté lentement pour réduire le  $MnO_2$  et l'acide carboxylique est extrait au diisopropyl éther. Après lavage de la phase organique par 100ml d' $H_2SO_4$  à 5% puis séchage sur  $Na_2SO_4$  le solvant est éliminé au Rotavap® (évaporateur rotatif). Le solide blanc obtenu avec un rendement de 97% est analysé par RMN ; il s'agit d'un mélange 70/30 molaire

25 de



d) Préparation du sel d'ammonium du mélange précédent:

Après dosage des fonctions carboxyliques en milieu hydro-alcoolique, une

30 solution aqueuse à 15% est préparée par ajout d'ammoniaque jusqu'à pH 6.9.

Exemple 2 : préparation d'une solution aqueuse à 15% de  $C_2F_5(CH_2CF_2)_3CH_2CO_2NH_4$

a) Synthèse de polyfluoroalkyl sulfinate de sodium :  $C_2F_5-(CH_2CF_2)_4-SO_2Na$

- 5 Dans un ballon tricol de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et d'une sonde de température, sont introduits sous agitation : 180 g d'eau déminéralisée, 12.6g de  $NaHCO_3$  (0.15 mole), 26.1 g d'hydrosulfite de sodium  $Na_2S_2O_4$  (0.15 mole). Une solution de 50.2g de télomère iodé  $C_2F_5-(CH_2CF_2)_4-I$  (0.1mole) dans 48 g d'éthanol est
- 10 ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule, puis le milieu réactionnel est chauffé pendant 4 heures au reflux. Après élimination de l'éthanol par distillation le sulfinate obtenu est extrait à l'acétate d'éthyle, la phase organique est lavée avec une solution saturée en  $NaCl$  et séchée sur  $Na_2SO_4$ . Le solvant est ensuite éliminé par distillation à l'évaporateur rotatif sous pression réduite à
- 15  $T < 60^\circ C$ . Le sulfinate est obtenu sous forme de solide blanc de point de fusion  $86^\circ C$ , avec un rendement de 95%.

b) la transformation du sulfinate en acide carboxylique peut être effectuée par 4 procédés différents b1 à b4.

b1) Traitement du sulfinate par l'eau :

- 20 45.9g de sulfinate sont dissous dans 600g d'eau déminéralisée et maintenus plusieurs heures sous agitation. Le pH passe de 6 à 1. Le précipité blanc formé est filtré sur verre fritté, puis un nouveau précipité se forme dans le filtrat. Au bout de quelques semaines les précipités de même nature (bande caractéristique en IR des  $-COOH$  à  $1706cm^{-1}$ ) sont rassemblés. L'analyse RMN
- 25 révèle qu'il s'agit essentiellement d'acide carboxylique  $C_2F_5(CH_2CF_2)_3-CH_2CO_2H$  avec un rendement global d'environ 90% et un point de fusion de  $78^\circ C$ .

b2) Traitement du sulfinate par le persulfate d'ammonium :

- 30 Dans un ballon tricol de 250ml équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, et d'une sonde de température, sont chargés 4.62g sulfinate [3] (0.01mole) 60g d'eau déminéralisée et 2.28g de  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Le

mélange est chauffé à 63°C pendant 5 heures. Le gel formé est extrait avec 60g de diisopropyl éther. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant sous vide un solide blanc de point de fusion 74°C est recueilli avec un rendement de 78%. Il présente les mêmes caractéristiques spectrales que l'acide carboxylique C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H.

b3) Traitement du sulfinate par un couple rédox FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Dans un ballon tricol de 250ml équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, et d'une sonde de température, sont chargés 4.62g de sulfinate (0.01mole) 35g d'eau déminéralisée et 0.93g de sulfate de fer heptahydraté. Au mélange obtenu refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace, est coulée goutte à goutte une solution de 8.57g d'eau oxygénée à 35% diluée par 15g d'eau. Après 18 heures à température ambiante le mélange est acidifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96%. Puis le gel obtenu est extrait par avec 55g de diisopropyl éther. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant sous vide un solide blanc de point de fusion 74°C est recueilli avec un rendement de 81%. Il présente les mêmes caractéristiques spectrales que l'acide carboxylique C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H.

b4) Traitement du sulfinate par un amorceur azoïque

Dans un ballon tricol de 250ml équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, et d'une sonde de température, sont chargés 4.62g de sulfinate (0.01mole) 30g d'eau déminéralisée. Le mélange est chauffé à 55°C puis on y ajoute goutte à goutte, en 1h30, une solution de 0.34g de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride (Aldrich) dans 20g d'eau. Après 5 heures d'agitation à 55°C le gel formé est séparé par décantation puis extrait au diisopropyl éther. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH3.5 puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant sous vide un solide blanc de point de fusion 77°C est recueilli avec un rendement de 88%. Il présente les mêmes caractéristiques spectrales que l'acide carboxylique C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H.

c) Préparation d'une solution aqueuse de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> .

Après dosage des fonctions carboxyliques en milieu hydro-alcoolique, une solution aqueuse à 15% de  $C_2F_5(CH_2CF_2)_3CH_2CO_2NH_4$  est préparée par ajout d'ammoniaque jusqu'à pH 6.9.

5 Exemple 3 : Polymérisation du VDF.

Dans un réacteur horizontal en acier inoxydable de 28 l on introduit successivement à 20°C

17.9l d'eau déionisée,

200g d'une solution aqueuse préparée à l'exemple 1d à 15% de  
10 mélange molaire 70/30 de  $C_2F_5(CH_2CF_2)_3CO_2NH_4$  et  $C_2F_5(CH_2CF_2)_2CH_2CO_2NH_4$

1,4 g de cire paraffinique de point de fusion d'environ 60°C,

2.5g d'acétate de sodium trihydrate,

Le réacteur est fermé, et l'air est chassé à l'aide d'une pompe à vide et le milieu  
15 est mis sous agitation et porté à 83°C. On introduit alors du fluorure de vinylidène jusqu'à une pression absolue de 45 bar, puis on ajoute 88g d'acétate d'éthyle et 150g d'une solution à 1% (en poids) de persulfate de potassium. La polymérisation démarre et on maintient le milieu à 83°C et la pression de VDF à 45 bar par un ajout continu de monomère.

20 Après 1h30 et 2h30 de polymérisation on rajoute 50g de la solution à 1% de  $K_2S_2O_8$ . Après avoir introduit un total de 8,5 kg de VDF, on arrête cette introduction et la pression gazeuse dans le réacteur descend à 15 bar. Le monomère VDF n'ayant pas réagi est dégazé. On obtient 27,2kg de latex ayant une teneur en solide de 30.2% pondéral de matière solide. La quantité de  
25 coagulat formé pendant la polymérisation est inférieure à 1% en poids sec de PVDF formé. Le latex est dilué de manière à ramener son extrait sec à 20% puis atomisé dans un atomiseur de 1M<sup>3</sup>. La température de l'air introduit dans l'atomiseur est de 140°C ; l'eau est éliminée à un débit de 7Kg /h. Une partie du surfactant est éliminée au cours du séchage. L'analyse RMN <sup>19</sup>F donne un taux  
30 résiduaire de 900ppm de surfactant. Malgré ce taux élevé la stabilité thermique évaluée après chauffage à 265°C pendant 1heure est bonne (Indice de jaune=32) L'indice de fluidité est de 3.5g/10min.

Exemple 4 : polymérisation du VDF.

Dans un réacteur agité décrit à l'exemple 3 on introduit successivement à 20°C :

- 5            17.9 l d'eau déionisée,  
              141g d'une solution aqueuse à 15% d'un tensioactif de formule  $C_2F_5(CH_2CF_2)_3CH_2CO_2NH_4$  préparé à l'exemple 2,  
              1,4 g de paraffine de point de fusion d'environ 60°C.

Le réacteur est fermé, et l'air est chassé à l'aide d'une pompe à vide et le milieu  
10 est mis sous agitation et porté à 83°C. On introduit alors du fluorure de vinylidène jusqu'à une pression absolue de 45 bar, puis on ajoute 54ml d'acétate d'éthyle et 20g d'une solution de peroxydicarbonate de n-propyle à 30% en poids dans du pivalate de méthyle. La polymérisation démarre et on maintient le milieu à 83°C et la pression de VDF à 45 bar par un ajout continu  
15 de monomère, tandis que la solution de peroxydicarbonate de n-propyle dans du pivalate de méthyle est introduite à débit constant de 13g/heure. Après avoir introduit un total de 7 kg de monomère VDF, on arrête les introductions de monomère et d'amorceur et la pression gazeuse dans le réacteur descend à 15 bars. Le monomère VDF n'ayant pas réagi est dégazé. On obtient 24.4 kg de  
20 latex ayant un extrait sec de 26%. La quantité de coagulat formé pendant la polymérisation est de 1.5% en poids sec de PVDF formé. Le latex est dilué de manière à ramener son extrait sec à 20% puis atomisé dans un atomiseur de 1M<sup>3</sup>. La température de l'air introduit dans l'atomiseur est de 140°C ; l'eau est éliminée à un débit de 7Kg /h. L'analyse RMN<sup>19</sup>F donne un taux résiduaire de  
25 700ppm de surfactant. La stabilité thermique évaluée après chauffage à 265°C pendant 1heure est bonne (Indice de jaune=31) L'indice de fluidité est de 1.3g/10min.

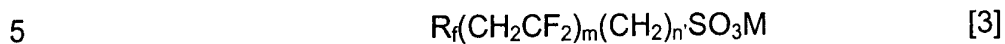
Exemple comparatif

30            Le surfactant utilisé dans l'exemple 4 est remplacé par 141g d'une solution 15% d'un mélange de perfluoro alkyloate d'ammonium correspondant à la formule globale  $C_{8.4} F_{17.8} COONH_4$ . Le polymérisation et le traitement de

récupération du polymère se passe comme dans l'exemple 4. Après un traitement thermique de 1 heure à 265°C, le PVDF formé dans l'exemple comparatif est plus coloré que le PVDF produit dans l'exemple 4. L'indice de jaune est de 45.

**REVENDICATIONS**

1 Produits de formule suivante :



dans lesquels :

- R<sub>f</sub> est un groupement perfluoroalkyl linéaire ou ramifié comportant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4,
- m est un nombre entier de 3 à 6,
- 10 • n' est 0 ou 2,

M est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant alkyl inférieur.