



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁴ : C01B 21/097 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 86/ 02344 (43) Date de publication internationale: 24 avril 1986 (24.04.86) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR85/00294 (22) Date de dépôt international: 15 octobre 1985 (15.10.85) (31) Numéro de la demande prioritaire: 84/15892 (32) Date de priorité: 17 octobre 1984 (17.10.84) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (JP seulement): SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour ELF, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : De JAEGER, Roger [FR/FR]; 8, rue des Buissons, Gruson, F-59152 Chereng (FR). PAGNIEZ, Guy [FR/FR]; 2, bois de l'Eglise, Cidex 58 C, Pouey de Lescar, F-64230 Lescar (FR). POTIN, Philippe [FR/FR]; 9, rue des Pâquerettes, F-64140 Billere (FR). | | (74) Mandataire: SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE; Division Propriété Industrielle, Tour ELF - Cédex 45, F-92078 Paris La Défense (FR). (81) Etats désignés: JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> | |
| (54) Title: PROCESS FOR PREPARING LINEAR POLYCHLOROPHOSPHAZENES (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE POLYCHLOROPHOSPHAZENES LINEAIRES (57) Abstract <p>Process for the preparation of linear polychlorophosphazenes having a terminal group -PXCl₂, X representing O or S, wherein a monomer having the formula P₂NXCl₅ is polycondensated by heating in pressure and temperature conditions appropriate to release PXCl₃, while continuing said heating after the evolution of PXCl₃ has stopped. At least the heating-induced polycondensation phase which follows the evolution of PXCl₃ is carried out in solution form in a medium which dissolves both the monomer and the formed polymer and which is inert with respect to the constituents of the polycondensation reaction. Said implementation minimizes the cross-linking phenomena and enables to obtain high polycondensation degrees in a perfectly reproducible way.</p> (57) Abrégé <p>Procédé pour la préparation de polychlorophosphazènes linéaires possédant un groupement terminal -PXCl₂, X désignant O ou S, dans lequel on polycondense un monomère de formule P₂NXCl₅ par chauffage dans des conditions de pression et de température propres à libérer PXCl₃ avec poursuite dudit chauffage après cessation du dégagement de PXCl₃. Au moins la phase de polycondensation par chauffage faisant suite au dégagement de PXCl₃ est réalisée en solution dans un milieu dissolvant à la fois le monomère et le polymère qui se forme et inerte vis à vis des constituants de la réaction de polycondensation. Cette mise en oeuvre minimise les phénomènes de réticulation et permet d'obtenir des degrés de polycondensation élevés de manière parfaitement reproductible.</p> | | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|-----------------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GA | Gabon | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
| BB | Barbade | HU | Hongrie | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | IT | Italie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | JP | Japon | RO | Roumanie |
| BR | Brésil | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CF | République Centrafricaine | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CG | Congo | LI | Liechtenstein | SN | Sénégal |
| CH | Suisse | LK | Sri Lanka | SU | Union soviétique |
| CM | Cameroun | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| DE | Allemagne, République fédérale d' | MC | Monaco | TG | Togo |
| DK | Danemark | MG | Madagascar | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | ML | Mali | | |
| FR | France | | | | |

Procédé de préparation de polychlorophosphazènes linéaires.

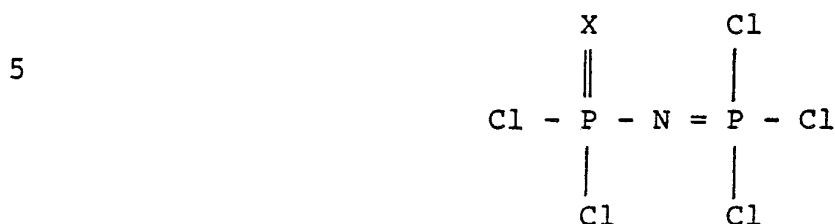
L'invention se rapporte à un procédé de
préparation de polychlorophosphazènes linéaires possédant
un groupement terminal $-PXCl_2$, X désignant un atome
d'oxygène ou de soufre, par polycondensation des monomères
5 P_2NXCl_5 .

On sait qu'en chauffant les composés de formule
 P_2NXCl_5 , X désignant un atome d'oxygène ou de soufre, dans
des conditions de pression et de température propres à
libérer $PXCl_3$, on forme des polychlorophosphazènes
10 linéaires possédant un groupement terminal $-PXCl_2$. Ainsi
dans le brevet français N° 79 24037 (publication
N° 2466435) on décrit la préparation de polychlorophos-
phazènes linéaires présentant un groupement terminal
dichlorophosphoryle de formule $-POCl_2$ en polycondensant le
15 composé P - trichloro N-dichlorophosphoryle monophos-
phazène de formule brute P_2NOCl_5 par chauffage dans des
conditions de pression et de température choisies pour
libérer $POCl_3$, tandis que dans la demande de brevet
français N° 83 11264 du 6 Juillet 1983 (publication
20 N° 2548652) au nom de la demanderesse, on décrit la
préparation de polychlorophosphazènes linéaires présentant
un groupement terminal dichlorothiophosphoryle de formule
 $-PSCl_2$ en polycondensant le composé P-trichloro
N-dichlorothiophosphoryl monophosphazène de formule brute
25 P_2NSCl_5 par chauffage dans des conditions de pression et
de température appropriées pour libérer $PSCl_3$.

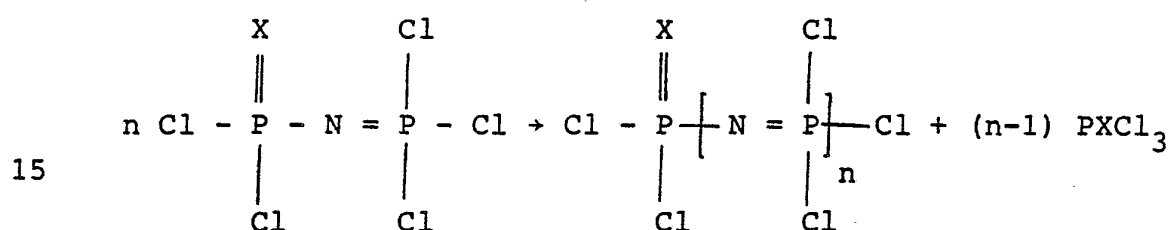
Ces polychlorophosphazènes linéaires à
groupement terminal $-PXCl_2$ répondent à la formule brute
suivante : $Cl_2 (X) P \left[\text{---} NPCl_2 \text{---} \right]_n Cl$ (I)
30 dans laquelle n est un nombre égal ou supérieur à 4, la
valeur de n pouvant être contrôlée à volonté pour
l'obtention de chaînes de toute longueur moyenne désirée.

Ainsi n peut prendre des valeurs allant de 4
jusqu'à 1000 par exemple ou même jusqu'à des valeurs
35 supérieures pouvant atteindre 5000 ou plus.

Sans être lié par cette hypothèse, on pense que la polycondensation de P_2NXCl_5 , dont la formule développée peut s'écrire :



s'effectue conformément au schéma réactionnel ci-après :



(II)

La formule (II) est supposée être la formule développée des polychlorophosphazènes linéaires ayant la formule brute (I).

Malgré des avantages indéniables, parmi lesquels on peut signaler tout particulièrement la simplicité de la mise en oeuvre, le taux élevé de conversion du monomère et le coût relativement faible dudit monomère, le procédé précité de préparation de polychlorophosphazènes linéaires à groupement terminal $-PXCl_2$ par polycondensation du monomère P_2NXCl_5 par chauffage n'est pas entièrement satisfaisant car il ne permet pas facilement d'obtenir des degrés de polycondensation élevés de manière reproductible.

En effet, lorsque le dégagement de $PXCl_3$ cesse, le degré de polycondensation moyen des polychlorophosphazènes linéaires formés est faible, à savoir de l'ordre de 20 à 30, ce qui signifie que lesdits polychlorophosphazènes sont des produits à chaînes courtes. Pour obtenir un

polycondensat ayant un degré de polycondensation plus élevé, ces produits à chaînes courtes doivent réagir entre eux par leurs extrémités pour former des produits à chaînes longues, ce qui nécessite une poursuite de la polycondensation après la fin du dégagement du composé $PXCl_3$. Le cours de cette deuxième phase de la polycondensation est très difficile à contrôler et l'obtention de polychlorophosphazènes non réticulés ayant des degrés de polycondensation supérieurs à environ 100 reste aléatoire.

En effet le risque de réticulation augmente avec l'accroissement de la longueur des chaînes polymères et ce phénomène se développe d'une façon variable d'un essai à l'autre. Il en résulte donc une reproductibilité médiocre lorsque l'on cherche à atteindre des degrés de polycondensation élevés. Ceci constitue un handicap sérieux pour une mise en oeuvre industrielle du procédé car la plupart des applications des polychlorophosphazènes linéaires font appel à des produits de hautes masses moléculaires c'est-à-dire à des produits ayant des degrés de polycondensation élevés.

L'invention propose un perfectionnement au procédé précité de préparation de polychlorophosphazènes linéaires à groupement terminal $-PXCl_2$, qui permet de minimiser les phénomènes de réticulation au cours de la polycondensation et ainsi d'obtenir des degrés de polycondensation élevés de manière parfaitement reproductible.

Le procédé suivant l'invention pour la préparation de polychlorophosphazènes linéaires possédant un groupement terminal $-PXCl_2$, X désignant un atome d'oxygène ou de soufre, est du type dans lequel on polycondense un monomère de formule P_2NXCl_5 par chauffage dans des conditions de pression et de température propres à libérer $PXCl_3$ avec poursuite dudit chauffage après cessation du dégagement de $PXCl_3$, et il se caractérise en ce que l'on effectue au moins la phase de polycondensation qui fait suite au dégagement de $PXCl_3$, en opérant en solution dans un milieu dissolvant à la fois le monomère et le polychlorophosphazène qui se forme et inerte vis à vis des constituants de la réaction de polycondensation.

On peut donc mettre en oeuvre l'invention en réalisant tout d'abord une première phase de polycondensation du monomère en opérant en masse jusqu'à cessation du dégagement de $PXCl_3$, puis en ajoutant le solvant choisi au milieu réactionnel résultant de la polycondensation en masse et en maintenant la solution obtenue à une température appropriée pour réaliser une polycondensation finale en solution.

On peut également ajouter le solvant au milieu réactionnel durant la phase de polycondensation en masse avec dégagement de $PXCl_3$, cette addition pouvant être réalisée à n'importe quel moment au cours du déroulement de ladite phase de polycondensation.

De préférence le solvant est présent du début à la fin de la polycondensation du monomère.

Lorsqu'il est ajouté au milieu réactionnel de polycondensation durant la phase de polycondensation en masse avec dégagement de $PXCl_3$ ou lorsqu'il est présent dès le début de la polycondensation du monomère, le solvant ne doit pas former d'azéotrope avec le composé $PXCl_3$ et doit avoir une température d'ébullition supérieure, avantageusement d'au moins $20^{\circ}C$, à celle dudit composé $PXCl_3$.

Le solvant employé pour la mise en oeuvre de la polycondensation du monomère en solution peut consister en un solvant unique ou en un mélange de solvants. Ledit solvant peut en particulier consister en un ou plusieurs composés choisis parmi les hydrocarbures à caractère aromatique et leurs dérivés chlorés. Des exemples de tels solvants sont notamment le benzène, le naphthalène, le diphenyle, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes, le tétrachlorobenzène, le pentachlorobenzène, l'hexachlorobenzène, les chloronaphthalènes et les chlorodiphenyles.

La polycondensation unique en solution ou chacune des phases de la polycondensation, à savoir phase de polycondensation en masse et phase subséquente de polycondensation en solution, peuvent être effectuées à

des températures comprises entre 125°C et 380°C et plus particulièrement de 190°C à 350°C. Plus spécialement les températures de polycondensation sont choisies de 200°C à 320°C et de préférence de 210°C à 300°C.

5 Les pressions utilisées pour la polycondensation vont généralement de la pression atmosphérique à environ 60 bars. On peut cependant envisager, dans le cas d'utilisation d'un solvant à point d'ébullition très élevé, d'effectuer la polycondensation sous pression réduite,
10 c'est-à-dire inférieure à la pression atmosphérique, pour abaisser quelque peu la température d'ébullition dudit solvant et ainsi éviter d'avoir à travailler à des températures trop élevées.

Lorsque la polycondensation est mise en oeuvre
15 sous une pression égale à la pression atmosphérique ou voisine de cette dernière, la polycondensation en solution est effectuée dans un solvant suivant l'invention dont le point d'ébullition à pression atmosphérique est au moins égal à la température choisie pour ladite polycondensation
20 en solution. De même lorsque l'on effectue la polycondensation sous pression, le solvant employé pour la polycondensation en solution a une température d'ébullition à la pression considérée qui est supérieure à la température choisie pour ladite polycondensation en solution.

25 La quantité de solvant à utiliser pour effectuer la polycondensation en solution peut varier assez largement. Il convient toutefois d'éviter l'emploi de quantités trop importantes de solvant, car ceci entraîne un ralentissement de la polycondensation, nécessite d'augmenter le
30 volume du réacteur et oblige à recycler une grande quantité de solvant. Avantageusement la quantité pondérale de solvant à utiliser pour la polycondensation en solution représente de 0,1 à 5 fois et de préférence de 0,3 à 2 fois la quantité pondérale de monomère engagée dans la
35 réaction de polycondensation.

Les réactions de substitution ultérieures des atomes de chlore du polychlorophosphazène résultant de la

polycondensation sont à prendre en compte pour le choix du solvant à utiliser pour la polycondensation en solution. Par exemple, si l'on veut substituer les chlores du polychlorophosphazène par des restes d'alcoolates, il faut
5 prendre en compte le fait que les atomes de chlore éventuellement présents dans la molécule de solvant peuvent réagir avec les alcoolates et, pour éviter des pertes tant de solvant que d'alcoolates lors du traitement de substitution, choisir pour la polycondensation en solution soit
10 un solvant chloré susceptible d'être éliminé aisément du polycondensat par distillation ou mieux un solvant non chloré.

Les polychlorophosphazènes linéaires obtenus par le procédé suivant l'invention sont utilisables dans les
15 applications décrites à propos des polychlorophosphazènes linéaires objet du brevet français n° 79 24037. En particulier ils peuvent être soumis à diverses réactions de substitution des atomes de chlore qu'ils renferment par des restes organiques ou autres, notamment par des restes
20 alcoxy ou aryloxy, pour la production de polyorganophosphazènes.

Un avantage important du procédé suivant l'invention réside dans le fait qu'en fin de polycondensation le milieu réactionnel renfermant le polycondensat se
25 présente, après refroidissement vers 60-70°C, sous la forme d'une masse plus ou moins visqueuse que l'on peut diluer facilement à l'aide de solvants tels que le benzène pour former très rapidement une solution appropriée pour être envoyée dans la zone où s'effectue la réaction de
30 substitution. Dans le procédé antérieur de polycondensation entièrement en masse, le polycondensat obtenu nécessite plusieurs heures pour être mis sous la forme d'une solution utilisable pour effectuer la réaction de substitution. Le procédé suivant l'invention permet donc de
35 réaliser un gain de temps appréciable pour la réalisation de cette mise en solution, ce qui réduit de façon importante la durée du cycle des opérations conduisant aux polyorganophosphazènes.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

5 EXEMPLE 1

On opérait dans un réacteur de polycondensation consistant en un ballon de 500 ml à trois tubulures, équipé d'une prise de température interne, d'une entrée
10 pour les réactifs et d'un condenseur à reflux surmonté successivement d'une tête de distillation, d'un condenseur horizontal et d'une recette graduée, l'ensemble étant maintenu sous atmosphère inerte. Le ballon était immergé dans un bain d'huile silicone chauffé par un agitateur
15 magnétique chauffant, qui sert également pour l'agitation du contenu du réacteur.

Le réacteur était chargé avec 372,34 g de P_2NOCl_5 , préparé comme décrit dans l'exemple I du brevet français N° 79 24037, et 184,5 g de trichloro - 1,2,4
20 benzène de point d'ébullition égal à 210°C à la pression atmosphérique, ce dernier produit jouant le rôle de solvant.

Le contenu du réacteur était alors agité et porté à la température de reflux du solvant, puis main-
25 tenu, sous agitation à cette température, c'est-à-dire 210°C, pendant 86 heures. Au bout de cette durée le dégagement de $POCl_3$ cessait, la quantité de $POCl_3$ récupérée représentant alors 98 % de la quantité théorique. On poursuivait ensuite le chauffage du milieu réactionnel à
30 la température précitée pendant 118 heures supplémentaires. Au bout de ce temps, la quasi-totalité du trichloro - 1,2,4 benzène était éliminée par distillation sous vide et le polycondensat obtenu était mis en solution dans le benzène.

35 Un essai de contrôle de la présence éventuelle de gels de réticulation, réalisé par filtration sur filtre MILLIPORE® 0,4 µm, d'une fraction de ladite solution dans le benzène, s'avérait négatif.

La solution benzénique de polycondensat, c'est-à-dire du polychlorophosphazène formé par polycondensation de P_2NOCl_5 , était traitée par CF_3CH_2ONa pour remplacer les atomes de chlore du polycondensat par des groupements CF_3CH_2O- moins réactifs, ce qui permet d'obtenir un polymère plus facile à manipuler et sur lequel on peut effectuer des déterminations de masses moléculaires. Le traitement par CF_3CH_2ONa était réalisé dans des conditions similaires à celles décrites par H.R. ALLCOCK et al (Inorg. Chem. 1966, 5, p. 1714) pour le traitement correspondant des polydichlorophosphazènes.

Le polymère trifluoroéthoxylé obtenu avait une masse moléculaire moyenne en poids (\bar{M}_w), déterminée par diffusion de la lumière, égale à 371000, une viscosité intrinsèque (η), déterminée à 30°C dans le tétrahydrofurane (en abrégé THF), de 45 ml/g et un degré moyen de polycondensation en poids \bar{DP} de 1530.

\bar{DP} représente le quotient de \bar{M}_w par la masse moléculaire d'un motif unitaire, c'est-à-dire du motif $-NP(CF_3CH_2O)_2-$, du polymère trifluoroéthoxylé.

EXEMPLE 2

Le mode opératoire était similaire à celui de l'exemple 1. Le dégagement de $POCl_3$ durait 83 heures et la phase de chauffage du milieu réactionnel après cessation du dégagement de $POCl_3$ était poursuivie pendant 115 heures supplémentaires.

La solution benzénique du polychlorophosphazène obtenu était exempte de gels.

Le polytrifluoroéthoxyphosphazène obtenu par substitution des chlores du polychlorophosphazène, comme indiqué dans l'exemple 1, possédait les caractéristiques suivantes :

$$\overline{M}_w^9 = 318\ 000$$

$$\left[\eta \right]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}} = 40\ \text{ml/g}$$

$$\overline{DP} = 1310$$

EXEMPLE 3

Le mode opératoire était similaire à celui de l'exemple 1 en remplaçant le trichloro - 1,2,4 benzène par la même quantité pondérale de naphthalène et en travaillant à la température de reflux du naphthalène, c'est-à-dire à 218°C, à la pression atmosphérique. Le dégagement de POCl_3 durait 101 heures et la phase de chauffage du milieu réactionnel après cessation du dégagement de POCl_3 était poursuivie pendant 240 heures supplémentaires au reflux du naphthalène.

Au bout de ce temps le milieu réactionnel était refroidi vers 70°C et dilué par du benzène.

La solution benzénique du polychlorophosphazène obtenu était exempte de gels.

Le polytrifluoroéthoxyphosphazène obtenu par substitution des chlores du polychlorophosphazène, comme indiqué dans l'exemple 1, possédait les caractéristiques suivantes :

$$\overline{M}_w = 328\ 000$$

$$\left[\eta \right]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}} = 41\ \text{ml/g}$$

$$\overline{DP} = 1350$$

EXEMPLE 4

On opérait en suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 1, avec toutefois remplacement du trichloro - 1,2,4 benzène par 190 g de

tétrachlorodiphényle et mise en oeuvre de la polycondensation à 280°C.

Le dégagement de POCl_3 cessait au bout de 1,5 heure et la phase de chauffage du milieu réactionnel après
5 cessation du dégagement de POCl_3 était poursuivie encore pendant 2 heures.

Au bout de ce temps le milieu réactionnel était refroidi vers 70°C puis dilué par du benzène.

La solution benzénique du polychlorophosphazène
10 obtenu était exempte de gels.

Le polychlorophosphazène était transformé en polytrifluoroéthoxyphosphazène en opérant comme indiqué dans l'exemple 1 mais avec un excès de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ qui
15 tenait compte des chlores du tétrachlorodiphényle laissé dans le milieu.

Le polytrifluoroéthoxyphosphazène résultant possédait les caractéristiques suivantes :

$$\bar{M}_w = 404\,000$$

$$\left[\eta \right]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}} = 48 \text{ ml/g}$$

$$\overline{\text{DP}} = 1660$$

25

EXEMPLE 5

On opérait dans un réacteur à double enveloppe d'une contenance de 2 litres réalisé en acier émaillé et
30 équipé d'une prise de température interne, d'une entrée pour les réactifs et d'un condenseur à reflux surmonté successivement d'une tête de distillation, d'un condenseur horizontal et d'une recette consistant en un tube de verre conçu pour résister à la pression, l'ensemble étant
35 maintenu sous atmosphère inerte. Le réacteur était chauffé par circulation d'huile dans la double enveloppe et comportait un système d'agitation à ancre.

Le réacteur était chargé avec 992 g de P_2NOCl_5 et 1000 g de dichloro - 1,4 benzène. L'ensemble était maintenu sous une pression d'azote égale à 9 bars, ce qui permettait d'opérer au reflux du dichloro - 1,4 benzène à 280°C.

Au bout d'une heure de maintien du milieu réactionnel à ladite température le dégagement de $POCl_3$ cessait et après cessation dudit dégagement on poursuivait encore le chauffage du milieu réactionnel à cette température pendant 2,5 heures supplémentaires.

On distillait ensuite le dichloro - 1,4 benzène sous vide à 130°C et diluait le produit restant par du benzène.

La solution benzénique ainsi formée, qui renfermait le polychlorophosphazène résultant de la polycondensation du P_2NOCl_5 , était exempte de gels.

Le polytrifluoroéthoxyphosphazène obtenu par substitution des atomes de chlore du polychlorophosphazène, comme indiqué dans l'exemple 1, possédait les caractéristiques suivantes :

$$\overline{M}_w = 460\ 000$$

$$\left[\eta \right]_{THF}^{30^\circ C} = 53\ ml/g$$

$$\overline{DP} = 1900$$

EXEMPLE 6

On opérait en suivant un mode opératoire similaire à celui utilisé dans l'exemple 1 avec toutefois remplacement du trichloro - 1,2,4 benzène par 740 g de trichlorodiphényle et mise en oeuvre de la totalité de la polycondensation à une température de 240°C sous pression atmosphérique.

Au bout de 19 heures de maintien du milieu réactionnel à 240°C le dégagement de POCl_3 cessait et après cessation dudit dégagement on poursuivait encore le chauffage du milieu réactionnel à ladite température pendant 36 heures.

Au bout de ce temps le milieu réactionnel était refroidi vers 70°C puis dilué par du benzène.

La solution benzénique renfermant le polychlorophosphazène était exempte de gels.

Le polychlorophosphazène était transformé en polytrifluoroéthoxyphosphazène en opérant comme indiqué dans l'exemple 1 mais avec un excès de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ qui tient compte des chlores du trichlorodiphényle laissé dans le milieu.

Le polytrifluoroéthoxyphosphazène obtenu par substitution des atomes de chlore du polychlorophosphazène par $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, comme indiqué dans l'exemple 1, présentait les caractéristiques suivantes :

$$\overline{M}_w = 339\,000$$

$$\left[\eta \right]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}} = 42 \text{ ml/g}$$

$$\overline{DP} = 1395$$

EXEMPLE 7

On réalisait la polycondensation du monomère P_2NSCl_5 . Ce monomère était synthétisé en préparant tout d'abord $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ par réaction de PCl_5 sur NH_4Cl dans POCl_3 comme indiqué par SEGLIN et al (brevet américain n° 3 231 327), puis en faisant réagir le composé $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ obtenu avec P_2S_5 dans les conditions opératoires décrites par KHODAK et GILYAROV (Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1979 (4), p. 924).

La polycondensation était effectuée en suivant un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 1 avec toutefois utilisation de 350 g de P_2NSCl_5 et de 116 g de trichloro - 1,2,4 benzène.

5 Le milieu réactionnel était chauffé à sa température de reflux et la totalité du $PSCl_3$ était recueillie après 65 heures. Après cessation du dégagement du composé $PSCl_3$ le chauffage du milieu réactionnel était encore poursuivi pendant 89 heures.

10 Au bout de ce temps la quasi-totalité du trichloro - 1,2,4 benzène était éliminée par distillation sous vide et le polycondensat obtenu était mis en solution dans le benzène.

15 La solution benzénique obtenue ne renfermait pas de gels.

Le polychlorophosphazène résultant de la polycondensation du P_2NSCl_5 était transformé en polytrifluoroéthoxyphosphazène en opérant comme indiqué dans l'exemple 1.

20 Le polytrifluoroéthoxyphosphazène obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

$$\overline{M}_w = 156\ 500$$

25
$$\left[\eta \right]_{THF}^{30^\circ C} = 24\ ml/g$$

$$\overline{DP} = 640$$

30

35

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la préparation de polychlorophosphazènes linéaires possédant un groupement terminal - $PXCl_2$, X désignant un atome d'oxygène ou de soufre, dans lequel on polycondense un monomère de formule P_2NXCl_5 par chauffage dans des conditions de pression et de température propres à libérer $PXCl_3$ avec poursuite dudit chauffage après cessation du dégagement de $PXCl_3$, caractérisé en ce que l'on effectue au moins la phase de polycondensation par chauffage qui fait suite au dégagement de $PXCl_3$ en opérant en solution dans un milieu solvant à la fois du monomère et du polychlorophosphazène qui se forme et inerte vis à vis des constituants de la réaction de polycondensation.
- 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu solvant consiste en un ou plusieurs composés choisis parmi les hydrocarbures à caractère aromatique et leurs dérivés chlorés.
- 3 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant consiste en un ou plusieurs composés choisis parmi le benzène, le naphtalène, le diphenyle, le chlorobenzène, les trichlorobenzènes, les dichlorobenzènes, le tétrachlorobenzène, le pentachlorobenzène, l'hexachlorobenzène, les chloronaphtalènes et les chlorodiphényles.
- 4 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la polycondensation est effectuée à des températures comprises entre 125°C et 380°C et plus particulièrement allant de 190°C à 350°C.
- 5 - Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que les températures de polycondensation sont choisies de 200°C à 320°C et de préférence de 210°C à 300°C.
- 6 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la polycondensation est effectuée sous des pressions allant de la pression atmosphérique à 60 bars environ.

- 7 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité pondérale de solvant à utiliser pour la polycondensation en solution représente de 0,1 à 5 fois et de préférence de 0,3 à 2 fois la quantité pondérale de monomère soumise à la polycondensation.
- 8 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant est ajouté au milieu réactionnel durant la phase de polycondensation en masse avec dégagement de PXCl_3 à n'importe quel moment au cours du déroulement de ladite phase.
- 9 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant est présent du début à la fin de la polycondensation du monomère.
- 10 - Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le solvant ne forme pas d'azéotrope avec le composé PXCl_3 et possède une température d'ébullition supérieure, avantageusement d'au moins 20°C , à celle dudit composé.
- 11 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la polycondensation est effectuée à la pression atmosphérique et que la température d'ébullition du solvant à pression atmosphérique est au moins égale à la température de polycondensation en solution.
- 12 - Procédé suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la polycondensation est effectuée sous pression et que la température d'ébullition du solvant à la pression considérée est au moins égale à la température choisie pour la polycondensation en solution.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR 85/00294

| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Int.Cl.⁴ C 01 B 21/097</div> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------------|---|--|--|---------------------------------|---|---|----------|--|---|---|--|---------|---|--|-----|
| II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 25%;">Classification System</th> <th style="width: 75%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.⁴</td> <td style="padding: 5px;">C 01 B 21/097; C 01 B 21/098</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div> | | | Classification System | Classification Symbols | Int.Cl. ⁴ | C 01 B 21/097; C 01 B 21/098 | | | | | | | | | | | |
| Classification System | Classification Symbols | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Int.Cl. ⁴ | C 01 B 21/097; C 01 B 21/098 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category ⁹</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0026685 (INSTITUT MONDIAL) 08 April 1981, see claims 1,2 & FR, A, 2466435 (cited in the application)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">P,A A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0132188 (ELF) 23 January 1985, see claims 1,2 & FR, A, 2548652 (cited in the application)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2424876 (FIRESTONE RUBBER) 30 November 1979, see claims 1,3,4,8,11</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,3,4-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2272952 (HORIZONS RESEARCH) 26 December 1975, see claims 1-3</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,3</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | A A | EP, A, 0026685 (INSTITUT MONDIAL) 08 April 1981, see claims 1,2 & FR, A, 2466435 (cited in the application) | 1 | P,A A | EP, A, 0132188 (ELF) 23 January 1985, see claims 1,2 & FR, A, 2548652 (cited in the application) | 1 | A | FR, A, 2424876 (FIRESTONE RUBBER) 30 November 1979, see claims 1,3,4,8,11 | 1,3,4-6 | A | FR, A, 2272952 (HORIZONS RESEARCH) 26 December 1975, see claims 1-3 | 1,3 |
| Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | | | | | | | | | | | | | | | |
| A A | EP, A, 0026685 (INSTITUT MONDIAL) 08 April 1981, see claims 1,2 & FR, A, 2466435 (cited in the application) | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| P,A A | EP, A, 0132188 (ELF) 23 January 1985, see claims 1,2 & FR, A, 2548652 (cited in the application) | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | FR, A, 2424876 (FIRESTONE RUBBER) 30 November 1979, see claims 1,3,4,8,11 | 1,3,4-6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | FR, A, 2272952 (HORIZONS RESEARCH) 26 December 1975, see claims 1-3 | 1,3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center;">13 December 1985 (13.12.85)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center;">22 January 1986 (22.01.86)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="text-align: center;">European Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table> | | | Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center;">13 December 1985 (13.12.85)</div> | Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center;">22 January 1986 (22.01.86)</div> | International Searching Authority <div style="text-align: center;">European Patent Office</div> | Signature of Authorized Officer | | | | | | | | | | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center;">13 December 1985 (13.12.85)</div> | Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center;">22 January 1986 (22.01.86)</div> | | | | | | | | | | | | | | | | |
| International Searching Authority <div style="text-align: center;">European Patent Office</div> | Signature of Authorized Officer | | | | | | | | | | | | | | | | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 85/00294 (SA 10964)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/12/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|---|--|
| EP-A- 0026685 | 08/04/81 | FR-A,B 2466435 US-A- 4377558 US-A- 4544536 | 10/04/81 22/03/83 01/10/85 |
| EP-A- 0132188 | 23/01/85 | BE-A- 900090 FR-A,B 2548652 JP-A- 60071504 US-A- 4554113 | 05/11/84 11/01/85 23/04/85 19/11/85 |
| FR-A- 2424876 | 30/11/79 | None | |
| FR-A- 2272952 | 26/12/75 | DE-A- 2517142 US-A- 4005171 GB-A- 1503752 US-A- 4139598 CA-A- 1040836 JP-A- 51001600 | 18/12/75 25/01/77 15/03/78 13/02/79 24/10/78 08/01/76 |

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 85/00294

| I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷ | | |
|--|---|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| CIB ⁴ : C 01 B 21/097 | | |
| II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ | | |
| Documentation minimale consultée ⁸ | | |
| Système de classification | Symboles de classification | |
| CIB ⁴ | C 01 B 21/097; C 01 B 21/098 | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹ | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰ | | |
| Catégorie [*] | Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹² | N° des revendications visées ¹³ |
| A | EP, A, 0026685 (INSTITUT MONDIAL) 8 avril 1981, voir revendications 1,2 | 1 |
| A | & FR, A, 2466435 (cité dans la demande) | |
| P, A | EP, A, 0132188 (ELF) 23 janvier 1985, voir revendications 1,2 | 1 |
| A | & FR, A, 2548652 (cité dans la demande) | |
| A | FR, A, 2424876 (FIRESTONE RUBBER) 30 novembre 1979, voir revendications 1,3,4,8,11 | 1,3,4-6 |
| A | FR, A, 2272952 (HORIZONS RESEARCH) 26 décembre 1975, voir revendications 1-3 | 1,3 |
| ----- | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale | |
| 13 décembre 1985 | 22 JAN. 1986 | |
| Administration chargée de la recherche internationale | Signature du fonctionnaire autorisé | |
| OFFICE EUROPEEN DES BREVETS | G.L.M. Krydenberg | |

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 85/00294 (SA 10964)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30/12/85

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevets | Date de publication |
|--|------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| EP-A- 0026685 | 08/04/81 | FR-A,B 2466435 | 10/04/81 |
| | | US-A- 4377558 | 22/03/83 |
| | | US-A- 4544536 | 01/10/85 |
| EP-A- 0132188 | 23/01/85 | BE-A- 900090 | 05/11/84 |
| | | FR-A,B 2548652 | 11/01/85 |
| | | JP-A- 60071504 | 23/04/85 |
| | | US-A- 4554113 | 19/11/85 |
| FR-A- 2424876 | 30/11/79 | Aucun | |
| FR-A- 2272952 | 26/12/75 | DE-A- 2517142 | 18/12/75 |
| | | US-A- 4005171 | 25/01/77 |
| | | GB-A- 1503752 | 15/03/78 |
| | | US-A- 4139598 | 13/02/79 |
| | | CA-A- 1040836 | 24/10/78 |
| | | JP-A- 51001600 | 08/01/76 |

Pour tout renseignement concernant cette annexe :
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82