



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 890.476

Classif. Internat.: C08F/H01B

Mis en lecture le: 24-03-1982

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 24 septembre 19 81 à 15 h. 00*

au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS  
AND COMPANY,

Wilmington, Delaware (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Copolymères de tétrafluoroéthylène et procédé  
pour leur préparation;

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet  
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 25 septembre 1980,  
n° 190.562 et le 6 août 1981, n° 289.493 au nom de Scott  
J. Fritschel dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Aux présents arrêtés demeureront joints en des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 24 mars 19 82

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

AD 5046 A FRITSCHEL  
B. 74 730 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

## BREVET BELGE

déposée par la société dite:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

ayant pour objet: Copolymères de tétrafluoroéthylène et  
procédé pour leur préparation

---

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-Unis  
d'Amérique le 25 septembre 1980 sous le n° 190.562 et le 6  
août 1981 sous le n° 289.493, toutes deux au nom de Scott  
J. FRITSCHEL

L'invention concerne des polymères de tétrafluoroéthylène et, plus spécialement, des copolymères de tétrafluoroéthylène et d'alkyléthylènes fluorés.

On connaît un certain nombre de copolymères de tétrafluoroéthylène mais de nouveaux copolymères de tétrafluoroéthylène sont toujours intéressants puisqu'on désire obtenir des polymères ayant des propriétés améliorées relativement aux polymères antérieurs.

Le brevet des EUA N° 4 123 602 décrit des copolymères tétrafluoroéthylène/éthylène modifiés par 0,1 à 10 moles % de  $R_fCH_2CH_2$  dans lequel  $R_f$  représente  $C_nF_{2n+1}$ ,  $n$  étant un nombre entier de 2 à 10. Ces polymères contiennent 40 à 60 moles % d'éthylène. L'instabilité thermique vis-à-vis de l'oxydation limite leur utilisation prolongée au-dessus de 150°C.

Le brevet des EUA N° 3 804 817 décrit des copolymères de (perfluoropropyl)-éthylène (PFPE) et de tétrafluoroéthylène (TFE) et des copolymères de (perfluoréthyl)-éthylène et de tétrafluoroéthylène. Ces copolymères sont élastomères, ils sont solubles dans les solvants fluorés et ils n'ont qu'une stabilité thermique modérée comme le montre les résultats d'analyse thermogravimétrique (TGA) indiqués dans le brevet cité. Dans J. Poly. Sci. 8, 2441 (1970), on reproduit le Tableau 1 du brevet des EUA N° 3 804 817 et l'article dit que les copolymères de TFE et de PFPE contenant jusqu'à 89 moles % de TFE sont amorphes d'après la mesure de diffraction de rayons X. Les polymères apparaissent amorphes lorsqu'on les soumet à des techniques de calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Le brevet des EUA N° 3 804 817 décrit aussi un copolymère de TFE contenant environ 6 moles % de PFPE, dans l'exemple 4. Ce copolymère a les propriétés suivantes :

1) Le comportement de fusion à la DSC est pratiquement identique à celui du PTFE. Il est bien connu (Polymer Handbook, volume 2, pV-32, (1975)) que le

PTFE a un point de fusion reproductible de 327°C et contient occasionnellement des phases qui présentent des points de fusion plus élevés lors du cycle initial de chauffage. Le point de fusion supérieur peut atteindre 342°C. Le copolymère 94/6 du brevet des EUA N° 3 804 817, exemple 4, présente ces deux points de fusion et n'a pas de points de fusion inférieurs pouvant correspondre à des phases cristallines de copolymère.

2) La stabilité thermique de la matière fondue à 350°C, c'est-à-dire à environ 20°C au-dessus du point de fusion, telle qu'on la mesure par TGA isotherme dans l'air, est faible. On observe une perte de poids de 8,7% au bout de 140 minutes.

3) Une exploration par diffraction de rayons X aux petits angles ne montre pas le large pic de diffraction aux petits angles ( $2\theta$  inférieur à  $1^\circ$ ) que l'on voit normalement pour les copolymères cristallins de TFE. Au lieu de cela, le copolymère 94/6 du brevet des EUA N° 3 804 817, exemple 4, présente l'accroissement constant d'intensité à angles décroissants que présente aussi l'homopolymère PTFE.

D'après ces résultats, il semble que le copolymère du brevet des EUA N° 3 804 817, exemple 4, se compose principalement d'une fraction d'homopolymère cristallin de TFE et d'une fraction minoritaire de copolymère TFE/PFPE amorphe à haute teneur en PFPE. Il est bien connu que l'homopolymère cristallin de TFE ne peut pas être transformé par des techniques de fusion et que les mélanges de PTFE et de copolymères travaillables à l'état fondu conduisent à la formation de fortes concentrations locales de PFPE ou d' "yeux de poisson" dans les pièces finies, ce qui est indésirable. Dans des cas extrêmes, la présence de PTFE dans un copolymère, travaillable à l'état fondu, peut diminuer fortement la résistance mécanique d'un produit fini. Si l'on copolymérise avec le TFE de petites quantités, par exemple 1 à 10 moles % de comonomère, c'est pour obtenir des

copolymères donnant des matières fondues homogènes faciles à transformer et dont le point de fusion soit abaissé relativement au PTFE. Le brevet des EUA N° 3 804 817 n'indique pas comment atteindre ce but.

5 Selon la présente invention, on obtient des copolymères de tétrafluoroéthylène et d'alkyléthylènes fluorés dans lesquels des unités provenant du comonomère sont placées substantiellement uniformément le long de la chaîne. Ce positionnement aboutit à des  
 10 copolymères insolubles qui, lorsqu'ils sont moulés, ne sont pas élastomères et présentent une bonne stabilité thermique.

Contrairement aux copolymères du brevet des EUA N° 3 804 817, spécialement au "copolymère 94/6" de l'exemple 4, les copolymères de la présente invention présentent les propriétés suivantes :

1) Les points de fusion DSC sont notablement inférieurs à celui du PTFE et se situent dans l'intervalle prévu pour les copolymères statistiques véritables. Les  
 20 points de fusion se situent habituellement entre 260 et 318°C.

2) La stabilité thermique est bonne d'après la TGA isotherme dans l'air. On a effectué ces mesures à 350°C, c'est-à-dire à une température supérieure de 30 à 90°C  
 25 aux points de fusion de ces polymères. La perte de poids est inférieure à 5% au bout de 140 minutes et, fréquemment, elle est de 1% ou moins.

3) L'exploration par diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS) montre un pic de diffraction à de très  
 30 petits angles ( $2\theta$  inférieur à  $1^\circ$ ) que l'on voit normalement pour les copolymères semi-cristallins de PTFE.

Ainsi, l'expression "placées substantiellement uniformément" signifie que les copolymères répondent aux conditions suivantes : le point de fusion DSC est  
 35 inférieur à environ 318°C, la stabilité thermique est telle que la perte de poids au bout de 140 minutes à 350°C dans l'air est inférieure à 5% et l'exploration



par diffraction de rayons X aux petits angles montre un pic de diffraction à des angles  $2\theta$  inférieurs à  $1^\circ$ .

Par "insoluble", on entend que le copolymère ne se dissout pas dans les solvants organiques maintenus à  $25^\circ\text{C}$ .

Par "non élastomère", on entend que le copolymère moulé n'est pas une matière qui, à la température ambiante, puisse être allongée de façon répétée à au moins deux fois sa longueur initiale et qui, aussitôt que l'on relâche la contrainte, revient avec force approximativement à sa longueur initiale.

On peut définir plus spécialement les copolymères de l'invention comme des copolymères de 93 à 99 moles % de tétrafluoroéthylène et, comme complément, 7 à 1 moles % de comonomères du type alkyléthylène fluoré répondant à la formule  $R_f\text{CH}=\text{CH}_2$  dans laquelle  $R_f$  est un groupe alkyle perfluoré de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe perfluoroalkyle substitué de 2 à 10 atomes de carbone qui peut porter jusqu'à 3 substituants choisis entre l'hydrogène, le brome, le chlore et l'iode, ce copolymère étant caractérisé en ce que les unités du comonomère sont placées substantiellement de façon uniforme, c'est-à-dire réparties uniformément dans toute la chaîne du copolymère.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation du copolymère ci-dessus, caractérisé par les étapes suivantes :

(a) réunir et agiter le tétrafluoroéthylène et l'alkyléthylène fluoré en présence d'un solvant non aqueux ou dans des milieux aqueux, dans un réacteur, à une température de  $30$  à  $110^\circ\text{C}$  et à une pression de  $1$  à  $70\text{ kg/cm}^2$ , de préférence de  $3$  à  $35\text{ kg/cm}^2$ , en présence d'un initiateur de polymérisation à radicaux libres, la réunion des monomères s'effectuant par introduction continue et uniforme d'alkyléthylène fluoré dans le réacteur de manière à maintenir dans celui-ci, pendant l'agitation, une concentration d'alkyléthylène fluoré

inférieure à 2,5 moles % et de préférence inférieure à 1 mole % relativement au tétrafluoroéthylène, l'agitation étant poursuivie jusqu'à ce que la formation de copolymère se soit produite, et

- 5 (b) séparer le copolymère des autres ingrédients présents à l'étape (a).

On obtient le copolymère de l'invention en copolymérisant le tétrafluoroéthylène et l'alkyléthylène fluoré soit dans un solvant non aqueux soit dans un milieu aqueux, de manière à maintenir la concentration d'alkyléthylène fluoré dans le mélange à un niveau relativement constant et bas en comparaison de la concentration de tétrafluoroéthylène. Si l'on utilise une forte concentration de perfluoroalkyléthylène, c'est-à-dire plus de 2,5 moles %, la réaction de polymérisation est inhibée et on n'obtient pas un copolymère uniforme.

Comme solvants non aqueux dans la polymérisation, des hydrocarbures fluorés ou chlorofluorés (contenant de préférence 1 à 4 et spécialement 1 à 2 atomes de carbone), comme ceux qui sont appelés "Fréons", ou des solvants similaires, sont utiles. Des solvants appropriés sont notamment : le dichlorodifluorométhane, le trichloromonofluorométhane, le dichloromonofluorométhane, le monochlorodifluorométhane, le chlorotrifluorométhane, le tétrafluoroéthane, le trichlorotrifluoroéthane, le dichlorotétrafluoroéthane, le fluorochloropropane, le perfluoropropane, le fluorocyclobutane, le perfluorocyclobutane, etc.. ou les mélanges de ceux-ci. Le mieux est d'utiliser un hydrocarbure fluoré ou chlorofluoré saturé qui ne contient pas d'atome d'hydrogène dans sa molécule comme le dichlorodifluorométhane le trichloromonofluorométhane, le trichlorotrifluoroéthane, le dichlorotétrafluoroéthane, le perfluorocyclobutane, etc., étant donné que ces solvants ont tendance à augmenter le poids moléculaire du copolymère formé. Lorsqu'on utilise un solvant du type "Fréon" ou similaire, on peut obtenir de bons résultats en utilisant 0,5 à 20 moles



et spécialement environ 1 à 10 moles de solvant par mole de mélange de monomères comprenant le tétrafluoroéthylène et le perfluoralkyl-éthylène.

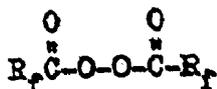
5 On peut conduire la réaction de copolymérisation en utilisant moins de 0,5 mole du solvant par mole de mélange de monomères. Toutefois, il est avantageux d'utiliser plus de 1 mole de solvant pour augmenter la vitesse de copolymérisation. Il est possible d'utiliser plus de 20 moles de solvant mais il est avantageux d'en  
10 utiliser moins de 10 moles par mole du mélange de monomère, pour des raisons économiques, tenant par exemple à la récupération du solvant.

On peut utiliser un mélange d'un solvant du type "Fréon" ou similaire et d'autres solvants organiques  
15 ou d'un milieu aqueux. Par exemple, il est possible d'utiliser un milieu de réaction mixte formé de solvant du type "Fréon" ou similaire et d'eau.

L'avantage d'utiliser un tel solvant mixte est qu'il est facile d'agiter le système réactionnel et  
20 de dissiper la chaleur de réaction. Selon le procédé de l'invention, on peut faire varier les conditions de la copolymérisation selon le type d'initiateur de polymérisation ou le milieu de réaction.

Une large variété d'initiateurs de polymérisation  
25 peuvent être utilisés selon le système de polymérisation. Toutefois, lorsqu'on utilise un solvant du type "Fréon" ou similaire, il est préférable d'utiliser un initiateur de polymérisation à radicaux libres qui est soluble, par exemple un composé peroxygéné organique.  
30 Il est possible d'utiliser des rayons ionisants à grande énergie à une dose de 10 à  $10^5$  rad/h. Des composés peroxygénés appropriés peuvent être les peroxydes organiques, par exemple le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de lauroyle, des peresters, par exemple le peroxyisobutyrate de butyle tertiaire, ou des peroxydicarbonates, par exemple le peroxydicarbonate de diisopropyle,  
35 etc.. Il est spécialement préféré d'utiliser comme

initiateur, dans les systèmes non aqueux, un peroxyde répondant à la formule :



5 dans laquelle  $R_f$  représente des groupes perfluoralkyle contenant chacun 3 à 13 atomes de carbone, dans un solvant du type "Fréon" ou similaire. Des peroxydes appropriés de ce genre sont notamment le peroxyde de bis-(perfluoropropionyle), le peroxyde de bis-(perfluoro-  
10 hexanoyle), etc..

Quand le système solvant est un système aqueux, il faut utiliser des initiateurs tels que des peroxydes ou persulfates qui sont compatibles avec l'eau, comme le peroxyde de disuccinoyl ou le persulfate d'ammonium.  
15 Dans un système aqueux, on utilise couramment un agent de dispersion non télogène.

On peut conduire la polymérisation à une température de 30 à 110°C, de préférence de 40 à 80°C. Les pressions utilisées dans la polymérisation sont habituellement de 6,9 à 483 kPa, de préférence de 20,6 à  
20 241 kPa.

Il est souvent préférable d'inclure une petite quantité d'un télogène dans le milieu de réaction afin de régler le poids moléculaire du copolymère obtenu. Des  
25 alcools tels que le méthanol ou l'éthanol, et des alcanes tels que l'éthane, le butane, le cyclohexane, etc.. sont des télogènes appropriés.

On agite le mélange de comonomères pendant la polymérisation.

30 On peut conduire la réaction jusqu'à ce que la teneur en solides du mélange atteigne environ 20% en poids pour des réactions en milieu aqueux et environ 12% pour des réactions en milieu non aqueux à base de solvant.

Il est important de régler la concentration  
35 de l'alkyléthylène fluoré dans le mélange de la façon décrite plus haut et de maintenir la concentration à un niveau relativement constant. Ces deux mesures aboutissent

à des copolymères dans lesquels les unités d'alkyléthylène fluoré présentes sont substantiellement distribuées de façon uniforme le long de la chaîne de copolymère.

Des comonomères représentatifs sont notamment

5 le perfluoroéthyléthylène, le perfluorodécyléthylène, l' $\omega$ -chloro-perfluoroéthyléthylène, l' $\omega$ -hydroperfluoroéthyléthylène, l' $\omega$ -bromoperfluorodécyléthylène, l' $\omega$ -iodoperfluoroéthyléthylène ( $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), le 1,1,2,8,8,8-hexahydrodécafluorooctène-1  $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$  ou le

10 1,1,2,4-tétrahydrohexafluoropentène-1 ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ). De préférence, le comonomère sera un perfluoralkyléthylène et, de préférence encore, un perfluorobutyléthylène.

Les copolymères sont utiles comme revêtement

15 isolant pour fils électriques et comme doublages d'équipements exposés à des milieux chimiques agressifs.

Dans les exemples suivants, la viscosité apparente à l'état fondu a été déterminée par des calculs basés sur l'indice de fluidité à l'état fondu.

20 On a déterminé l'indice de fluidité à l'état fondu selon la méthode de la norme ASTM D2116, à une charge de 5000 g, si ce n'est qu'il est exprimé en g/mn et non en g/10 mn. L'équation servant à calculer la viscosité apparente à l'état fondu (MV) est la suivante :

25

$$\text{MV} = \frac{10,63 \times (\text{masse totale piston \& poids, g})}{\text{indice de fluidité à l'état fondu}}$$

On détermine le point de fusion par calorimétrie à balayage différentiel à raison de 15°C/mn.

30 On détermine l'allongement à la rupture, la limite élastique et la résistance à la traction à la rupture selon la méthode ASTM D1708.

On détermine la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique isotherme (TGA) à 350°C dans

35 l'air à l'aide d'un instrument Du Pont 900.

On détermine la solubilité des polymères préparés dans les exemples, à 25°C, dans un certain nom-

bre de solvants organiques courants, comme l'hexafluorobenzène, l'acétone et le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane. Les polymères sont insolubles.

On détermine les résultats de diffraction de  
5 rayons X avec un diffractomètre Kratky (Anton Paar, K.G., Graz, Autriche) fonctionnant numériquement selon un mode hors-lignes. On détecte les intensités de rayons X avec un compteur à scintillation suivi d'un analyseur de hauteur d'impulsions à un seul canal réglé de manière  
10 à laisser passer symétriquement 90% du rayonnement  $\text{CuK}$ . Le faisceau de rayons X est filtré avec une feuille de nickel de 0,02 mm d'épaisseur et l'épaisseur de l'échantillon est de 0,3 à 0,4 mm. On enregistre les données brutes (comptes de rayons X, temps, position) sur une  
15 bande de papier perforée à 8 canaux et on les introduit dans un ordinateur IBM 1130. On calcule les intensités de rayons X par le rapport entre les comptes et le temps, on régularise ces résultats et on les corrige pour l'épaisseur de l'échantillon et le fond de l'instrument. On porte le logarithme des intensités corrigées  
20 en fonction de l'angle de diffraction ( $2 - \theta$ ). On ne corrige pas les résultats pour le barbouillage de la fente car une telle correction n'aiderait pas notablement à distinguer entre des échantillons présentant un  
25 pic distinct aux petits angles et ceux qui n'en comportent pas.

On détermine la teneur en comonomère des copolymères tétrafluoroéthylène/perfluorobutyléthylène soit par une méthode à l'infrarouge soit par une méthode  
30 de point de fusion.

La méthode à l'infrarouge consiste à mesurer l'intensité des bandes d'absorption à  $2360 \text{ cm}^{-1}$  et  $1355 \text{ cm}^{-1}$  dans une pellicule moulée par compression. On utilise la bande à  $2360 \text{ cm}^{-1}$  pour déterminer l'épaisseur  
35 de la pellicule au moyen de l'équation :

$$\text{épaisseur } (\mu\text{m}) = (\text{Abs}_{2360 \text{ cm}^{-1}}) \frac{1 \mu\text{m}}{(0,00319 \text{ Abs})}$$

On peut alors calculer la concentration de comonomère par l'équation suivante :

$$5 \quad \text{concentration (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Abs}_{1355}}{(340 \frac{\text{Abs cm}^2}{\text{g}}) (\text{épaisseur (cm)})}$$

Cette équation donne la concentration de comonomère en g/cm<sup>3</sup>. En connaissant la masse volumique du polymère, on peut opérer la conversion en pourcentage en poids

10 par l'équation :

$$\frac{\text{concentration (g/cm}^3\text{)}}{2,15 \text{ (masse volumique, g/cm}^3\text{)}} \times 100 = \% \text{ en poids comonomère.}$$

Le facteur d'absorption utilisé dans ce calcul

15  $(340 \frac{\text{Abs cm}^2}{\text{g}})$  est déterminé par des méthodes classiques, au moyen d'un homopolymère de perfluorobutyléthylène dans du "Fréon" F-113 comme solvant.

Les résultats obtenus par la méthode à l'infrarouge concordent bien avec ceux que l'on obtient au  
20 moyen des points de fusion et avec l'équation suivante :

$$\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_{TFE}} = \frac{-1,98}{685} \quad (\text{Log } N_{TFE})$$

dans laquelle

- 25  $T_M$  = point de fusion du copolymère en °K  
 $T_{TFE}$  = point de fusion de l'homopolymère PTFE (600°K)  
 $N_{TFE}$  = fraction molaire de TFE dans le copolymère.

On a trouvé que cette équation concordait bien avec les résultats donnés par la méthode à l'infrarouge pour  
30 des polymères contenant jusqu'à 5 moles % de perfluorobutyléthylène.

EXEMPLE 1 :

Dans un autoclave en acier inoxydable de 1 litre, agité et vide d'air, on met 800 ml de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane comme solvant et 2 ml de  
35 perfluorobutyléthylène. On élève la température du mélange à 60°C et on règle la vitesse de l'agitateur à environ 1000 tours/mn. A ce mélange, on ajoute du



tétrafluoroéthylène jusqu'à une pression totale de 9,1 bars. On introduit alors dans l'autoclave 15 ml d'une solution de 0,002 g/ml de peroxyde de bis-perfluoropropionyle dans le solvant susdit. On maintient la

5 pression constante en ajoutant continuellement du tétrafluoroéthylène. Au bout de 10 minutes, on introduit dans le réacteur la solution de peroxyde susdite à raison de 1 ml/mn ainsi qu'une solution de 0,04 g/ml de perfluorobutyléthylène dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-

10 trifluoroéthane, aussi à 1 ml/mn. Ce débit maintient une concentration de perfluorobutyléthylène inférieure à environ 1,1 mole % relativement aux monomères totaux. On poursuit la polymérisation pendant 70 minutes au total et à ce moment, on décharge le contenu de l'auto-

15 clave dans un grand récipient en acier inoxydable. On récupère le polymère par séchage au four à air à 150°C pendant plusieurs heures. Le polymère sec pèse 74 g. Le polymère présente un point de fusion net à 315°C avec un petit épaulement à 287°C. La viscosité apparente

20 est trop élevée pour être mesurée. On peut mouler le polymère par compression en feuilles minces tenaces. La teneur en comonomère est de 1,1 mole %. La TGA isotherme dans l'air à 350°C indique une perte de poids de 4,8% à 140 minutes. Les données de diffraction de rayons X

25 montrent un pic de diffraction à des angles  $2\theta$  inférieurs à 1°.

EXEMPLE 2 :

Dans un autoclave en acier inoxydable de 1 litre, agité et mis sous vide, on met 800 ml de 1,1,2-

30 trichloro-1,2,2-trifluoroéthane comme solvant, 2 ml de perfluorobutyléthylène et 0,25 ml de méthanol. On élève la température du mélange à 60°C et on règle la vitesse de l'agitateur à environ 1000 tours/mn. A ce mélange, on ajoute du tétrafluoroéthylène de manière à élever

35 la pression totale à 9,1 bars. On introduit alors dans l'autoclave 15 ml d'une solution de 0,002 g/ml de peroxyde de bis-perfluoropropionyle dans le solvant

susdit. Au bout de 4 minutes, on ajoute en continu la solution de peroxyde dans l'autoclave à raison de 1 ml/mn. Au bout de 4 minutes de plus, on commence à ajouter, aussi à 1 ml/mn, une solution de 0,04 g/ml de perfluorobutyléthylène dans le même solvant, aussi à 1 ml/mn.

5 Ce débit maintient une concentration de perfluorobutyléthylène inférieure à environ 1,1 mole %. On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 60 minutes de plus et au bout de ce temps, on décharge le contenu de l'autoclave dans un grand béccher en acier inoxydable. On récupère le polymère par séchage au four à air à 150°C pendant plusieurs heures. Le polymère sec pèse 55,5 g et a une viscosité apparente à l'état fondu à 372°C de  $27 \times 10^3$  Pa.s. On moule le polymère par compression en

15 feuilles minces tenaces. La teneur en comonomère est de 2,3 moles %. Le point de fusion est de 303°C. La TGA isotherme dans l'air à 350°C indique une perte de poids de 1% à 140 minutes. Les données de rayons X indiquent un pic de diffraction à des angles  $2\theta$

20 inférieurs à 1°.

On place des feuilles minces moulées par compression avec le polymère ci-dessus dans un four à tirage forcé et on les vieillit thermiquement à 250°C pendant 200 heures. On mesure les propriétés physiques

25 des feuilles traitées et elles sont indiquées au Tableau 1.

TABLEAU 1

## Propriétés physiques de feuilles minces

<u>Essai</u>	<u>Exemple 2</u> (sortant de fabrication)	<u>Exemple 2</u> (vieillie thermiquement)
5		
charge à la rupture en traction		
25°C	28,96 MPa	22,34 MPa
250°C	10,20 MPa	9,45 MPa
limite élastique		
10 25°C	14,41 MPa	15,10 MPa
allongement à la rupture		
25°C	290%	250%
250°C	610%	600%
15 endurance au pliage MIT, cycles, feuille de 0,18 à 0,20 mm, ASTM D2176	pas de détérioration au bout de 1,3MM cycles	pas de détérioration au bout de 1,7MM cycles

EXEMPLE 3 :

20 Dans un autoclave en acier inoxydable de  
1 litre, agité et mis sous vide, on met 800 ml de 1,1,2-  
trichloro-1,2,2-trifluoroéthane comme solvant et 1,6 ml  
de perfluoropropyléthylène. On élève la température du  
mélange à 60°C et on règle la vitesse de l'agitateur à  
environ 1000 tours/mn. A ce mélange, on ajoute du  
25 tétrafluoroéthylène pour porter la pression totale à  
9,1 bars. On introduit alors dans l'autoclave 15 ml de  
solution à 0,023 g/ml de peroxyde de bis-perfluoro-  
propionyle dans le solvant susdit. On règle alors la  
pompe d'alimentation en peroxyde de manière à ajouter  
30 la solution en continu dans l'autoclave à raison de  
1 ml/mn. Au bout de 7 minutes, on commence à ajouter  
une solution de 0,05 g/ml de perfluoropropyléthylène dans  
le même solvant, aussi à raison de 1 ml/mn. Ce débit  
maintient le perfluoropropyléthylène à une concentra-  
35 tion inférieure à environ 1,1 mole %. On ajoute du  
tétrafluoroéthylène au débit voulu pour maintenir la  
pression constante dans l'autoclave. On laisse la poly-  
mérisation se poursuivre pendant 60 minutes de plus  
et à ce moment on décharge le contenu de l'autoclave  
40 dans un grand bécher en acier inoxydable. On récupère



le polymère en séchant au four à air à 150°C pendant plusieurs heures. Le polymère sec pèse 48,4 g et présente des points de fusion nets à 284 et 310°C d'après la calorimétrie à balayage différentiel. La viscosité apparente à l'état fondu à 372°C est trop élevée pour être mesurée. Le polymère peut être moulé par compression en feuilles minces tenaces. La teneur en comonomère est de 4,3 moles %. La TGA isotherme dans l'air à 350°C indique une perte de poids de 0,9% à 140 minutes. Les données de diffraction de rayons X montrent un pic de diffraction à des angles  $2\theta$  inférieurs à 1°.

EXEMPLE 4 :

Dans un autoclave en acier inoxydable de 1 litre, agité et mis sous vide, on met 800 ml de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane comme solvant, 1,0 ml de 3,3,4,4-tétrafluorobutène-1 et 0,25 ml de méthanol. On élève la température du mélange à 60°C et on règle la vitesse de l'agitateur à environ 1000 tours/mn. On ajoute à ce mélange du tétrafluoroéthylène de manière à élever la pression totale à 9,1 bars. On introduit alors dans l'autoclave 15 ml de peroxyde de bis-perfluoropropionyle à 0,0023 g/ml dans le solvant susdit. On règle alors la pompe d'alimentation en peroxyde de manière à ajouter en continu la solution de peroxyde dans l'autoclave à raison de 1 ml/mn. Au bout de 15 minutes, on commence à ajouter une solution de 0,021 g/ml de 3,3,4,4-tétrafluorobutène-1 dans le même solvant, aussi à raison de 1 ml/mn. Ce débit maintient le tétrafluorobutylène à une concentration inférieure à environ 1,1 mole %. On ajoute du tétrafluoroéthylène au débit voulu pour maintenir la pression constante dans l'autoclave. On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 60 minutes de plus, puis on décharge le contenu de l'autoclave dans un grand bécher en acier inoxydable. On récupère le polymère par séchage au four à air à 150°C pendant plusieurs heures. Le polymère sec pèse 32,1 g et présente

un point de fusion net à 291°C avec un petit épaulement à 312°C, d'après la calorimétrie à balayage différentiel. La viscosité à l'état fondu à 372°C est de  $0,62 \times 10^3$  Pa.s. La teneur en comonomère est de 3,6 moles %. La TGA isotherme dans l'air à 350°C montre une perte de poids de 1,1% à 140 minutes. Les données de diffraction de rayons X indiquent un pic de diffraction à des angles  $2\theta$  inférieurs à 1°.

#### COMPARAISON

10 Pour montrer l'effet obtenu lorsqu'on ajoute du perfluorobutyléthylène en une seule charge initiale avant de commencer la polymérisation, on a conduit l'expérience suivante.

Dans un tube agitateur en acier inoxydable de 15 110 ml, on introduit 50 ml de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane comme solvant, 0,74 g de perfluorobutyléthylène et 0,02 g de peroxyde de bis-perfluoropropionyle. On refroidit le tube, on y fait le vide et on ajoute 10 g de tétrafluoroéthylène. On chauffe 20 le tube à 60°C et on l'agite pendant 4 heures. On isole le produit en séchant au four à air à 150°C pendant plusieurs heures. Le polymère obtenu pèse 0,25 g (2,3%) et il est fortement gonflé par le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane. Le polymère ne peut pas être 25 moulé en feuilles minces par compression. Il ne présente pas de pics de fusion cristalline nets à la calorimétrie à balayage différentiel entre 220 et 350°C.

REVENDICATIONS

1. Copolymère comprenant 93 à 99 moles % de tétrafluoroéthylène et, comme complément, 7 à 1 moles % de comonomères du type alkyléthylène fluoré répondant à la formule  $R_fCH=CH_2$  dans laquelle  $R_f$  est un groupe alkyle perfluoré de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe perfluoroalkyle substitué de 2 à 10 atomes de carbone qui peut porter jusqu'à 3 substituants choisis entre l'hydrogène, le brome, le chlore et l'iode, ce copolymère étant caractérisé en ce que les unités du comonomère sont placées substantiellement de façon uniforme, dans toute la chaîne du copolymère.

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R_f$  est un groupe alkyle perfluoré.

3. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le comonomère est le perfluoropropyléthylène.

4. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le comonomère est le perfluorobutyléthylène.

5. Procédé de préparation d'un copolymère selon la revendication 1, caractérisé par les étapes suivantes :

(a) réunir et agiter le tétrafluoroéthylène et l'alkyléthylène fluoré en présence d'un solvant non aqueux ou dans des milieux aqueux, dans un réacteur, à une température de 30 à 110°C et à une pression de 1 à 70 kg/cm<sup>2</sup>, de préférence de 3 à 35 kg/cm<sup>2</sup>, en présence d'un initiateur de polymérisation à radicaux libres, la réunion des monomères s'effectuant par introduction continue et uniforme d'alkyléthylène fluoré dans le réacteur de manière à maintenir dans celui-ci, pendant l'agitation, une concentration d'alkyléthylène fluoré inférieure à 2,5 moles % et de préférence inférieure à 1 mole % relativement au tétrafluoroéthylène, l'agitation étant poursuivie jusqu'à ce que la formation de copolymère se soit produite, et

(b) séparer le copolymère des autres ingrédients présents à l'étape (a).

6. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R_f$  est un groupe perfluoralkyle
- 5 substitué en (w) dans lequel le substituant en (w) peut être H, Br ou Cl.

BRUXELLES, le 24 SEP 1961

P. Pon \_\_\_\_\_

EJ. DU PONT DE NEMOURS  
AND COMPANY

P. Pon BUREAU VANDER HAEGHEN

