

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.01.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.08.01 Bulletin 01/31.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

72 Inventeur(s) : KAPPLER PATRICK, PASCAL
THIERRY, WILLE ROICE et BRULET DANIEL.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 PROCÉDE DE PREPARATION D'UN POLYMERE FLUORE PAR POLYMERISATION RADICALEIRE D'UNE
EMULSION AQUEUSE.

57 L'invention concerne un procédé de préparation d'un
polymère fluoré par polymérisation d'une émulsion aqueuse
d'au moins un monomère fluoré comprenant du fluorure de
vinylidène et éventuellement un ou plusieurs autres mono-
mères, choisis parmi le tétrafluoroéthylène, le trifluoroéthy-
lène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le
fluorure de vinyle, le perfluoro (méthyl vinyl éther), cette
émulsion contenant en outre un surfactant fluoré, un initia-
teur radicalaire, un agent de transfert et éventuellement une
paraffine, caractérisé en ce qu'on choisit:

1°) le surfactant fluoré parmi les perfluoroalkanoates de
lithium,

2°) l'initiateur radicalaire parmi les dialkylpéroxydicarbo-
nate et les dialkylpéroxyde,

3°) l'agent de transfert est choisi parmi l'isopropanol,
l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-buty-
le, le malonate de diéthyle, le carbonate de diéthyle,

4°) la quantité de fluorure de vinylidène engagée dans la
polymérisation majoritaire en % molaire par rapport à la
quantité du ou des autre (s) monomère (s) fluoré (s) éven-
tuellement engagée,

et en ce qu'on coagule le latex obtenu à la fin de la po-
lymérisation puis on lave à l'eau le latex coagulé pour en éli-

miner les impuretés solubles dans l'eau, obtenant ainsi un
latex coagulé purifié dans lequel la teneur en (per) fluoroal-
kanoate de lithium est inférieure ou égale à 200 p.p.m



PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN POLYMÈRE FLUORÉ PAR POLYMERISATION RADICALAIRE D'UNE EMULSION AQUEUSE

5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation d'une émulsion aqueuse de monomères fluorés comprenant du fluorure de vinylidène ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$) et éventuellement un ou plusieurs autres monomères choisis parmi le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le fluorure de vinyle, le
10 perfluoro(méthyl vinyl éther).

 D'une manière générale, comme l'enseigne l'état de la technique, de telles émulsions aqueuses de monomères fluorés contiennent un surfactant fluoré, un initiateur radicalaire ou amorceur, un agent de transfert des chaînes et éventuellement une paraffine.

15 Ainsi la demande de brevet FR 2 259 114 a trait à un procédé pour la préparation de polymères thermiquement stables et à masse moléculaire élevée à partir de fluorure de vinylidène en émulsion aqueuse. Le milieu réactionnel comprend un surfactant fluoré, du peroxydicarbonate de diisopropyle en tant qu' amorceur et de l'acétone comme agent de transfert des
20 chaînes. Dans cette demande l'expression « polymère de fluorure de vinylidène » comprend aussi bien des homopolymères que des copolymères comprenant au moins 50 % en moles de fluorure de vinylidène copolymérisé avec au moins un comonomère choisi parmi le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le fluorure de vinyle, le pentafluoropropène et l'éthylène.

25 Parmi les 5 familles proposées de surfactants fluorés, on remarque ceux de formule générale : $\text{ZC}_n\text{F}_{2n}\text{COOM}$ dans laquelle Z est un atome de fluor ou de chlore, n est un nombre entier valant 6 à 13 et M est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant
30 alkyle inférieur. Il n'est préconisé aucun surfactant particulier dans cette famille de produits. Les exemples font état de sels d'ammonium d'un mélange d'acides fluorotélomères $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{-CO}_2\text{H}$ où n vaut 3 et 4.

Le brevet US-A-4360652 décrit un procédé de polymérisation en émulsion aqueuse de fluorure de vinylidène. La nature du fluorosurfactant utilisé est indiquée comme n'étant pas critique. Ces fluorosurfactants peuvent être de formule $X(\text{CF}_2)_n\text{-CO}_2\text{H}$ où n est un entier valant de 6 à 20 de préférence de 7 à 11, X est H ou F, ainsi que les sels de métaux alcalins ou ammonium de ces acides. L'agent de transfert de chaînes préconisé est l'alcool isopropylique.

La demande de brevet EP-A2-0169328 décrit le trichlorofluorométhane CCl_3F comme agent de transfert de chaînes avec l'avantage pour les polymères fluorés obtenus d'être moins aptes au jaunissement à l'air à la température de 288°C , que les produits antérieurs obtenus avec d'autres agents de transfert. L'utilisation de CCl_3F réduit la consommation en amorceur et diminue l'aptitude à la création de bulles dans la masse du polymère fluoré. Mais le rejet de cet agent de transfert est prohibé par le traité de Montréal. De plus même son utilisation sans rejet atmosphérique est soumise à une réglementation.

La demande de brevet EP-A2-0248446 décrit un procédé de polymérisation en dispersion aqueuse de tétrafluoroéthylène (TFE) en présence éventuellement d'autres monomères fluorés, notamment le fluorure de vinylidène (VF_2). Les copolymères obtenus comprennent plus de 50 % en mole et de préférence plus de 80 % en mole de motifs issus du TFE et moins de 50 % en mole et de préférence moins de 20 % en mole de motifs issus du comonomère polymérisable avec le TFE notamment le VF_2 . Le surfactant peut être choisi dans neuf familles de produits dans lesquelles figurent des sulfonates ou des carboxylates de lithium, de sodium, de potassium, et d'ammonium (NH_4^+). L'exemple 34 décrit la copolymérisation d'un mélange gazeux contenant 5 % de VF_2 et 95 % de TFE, dans 200 mL d'eau, 1 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 2 g de $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$ (surfactant). Le copolymère obtenu contient 11,6 % de motifs issus du VF_2 .

La publication de B. Luhmann et A.E. Feiriny, POLYMER, 1989, vol. 30, pp. 1723-1732 décrit la polymérisation du TFE en dispersion dans l'eau en présence de perfluoroalkanoates de lithium de formule $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_{n-2}\text{CO}_2\text{Li}$ où

n = 7, 8, 9 et 10, et étudie la vitesse de polymérisation, le comportement d'adsorption du surfactant et la morphologie des particules de polymères.

La demande de brevet EP A1-0816397 divulgue un procédé de polymérisation de VF_2 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.

Le brevet US-A-4,128,517 décrit un procédé de lavage d'une suspension de particules de polymère résultant de réactions de polymérisation en émulsion aqueuse de VF_2 afin d'éliminer les impuretés. Ce procédé consiste à aérer la suspension pour former une mousse de densité réduite et à laver cette mousse par un contre-courant d'eau.

La demande de brevet EP-A2-0460284 décrit une coagulation d'un latex aqueux par un apport combiné d'énergie mécanique et thermique pour former un coagulat qui est ensuite lavé à contre-courant par de l'eau.

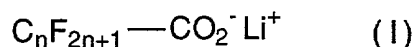
Les procédés de l'art antérieur présentent des inconvénients divers allant des problèmes d'environnement par l'utilisation des Chlorofluorohydrocarbures (CFC), aux problèmes de jaunissement des polymères fluorés obtenus ou encore de la complexité des produits mis en œuvre notamment dans le procédé mettant en œuvre des microémulsions. Le problème de la présente invention est de trouver un procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation d'une émulsion aqueuse de monomères fluorés conduisant à un polymère ne jaunissant pas au cours du temps ou sous l'effet d'un traitement thermique résultant de la transformation. Le procédé doit être simple et respecter l'environnement dans le cadre du traité de Montréal sur l'émission des CFC.

Le procédé selon la présente invention repose essentiellement sur la mise en évidence technique que le polymère fluoré obtenu par un procédé de polymérisation mettant en œuvre un (per)fluoroalkanoate est stable

thermiquement, à condition que le fluoroalkanoate soit un sel de lithium et que le taux résiduel de ce sel dans le polymère fluoré soit inférieur ou égal à 200 ppm en poids, notamment un taux allant de 30 à 200 ppm en poids. Il a été constaté qu' au même taux résiduel en mole, les sels de sodium ou de potassium ou encore d'ammonium d'un même acide (per)fluoroalkanoïque conduisent à un polymère fluoré ayant une stabilité thermique diminuée et ainsi une aptitude au jaunissement augmentée.

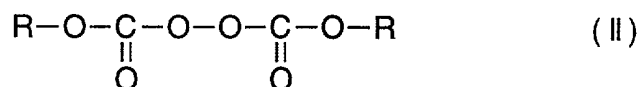
Plus précisément, la présente invention consiste en un procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation d'une émulsion aqueuse d'au moins un monomère fluoré comprenant du fluorure de vinylidène et éventuellement un ou plusieurs autres monomères, choisis parmi le tétrafluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le fluorure de vinyle, le perfluoro(méthyl vinyl éther), cette émulsion contenant en outre un surfactant fluoré, un initiateur radicalaire, un agent de transfert et éventuellement une paraffine, caractérisé en ce qu'on choisit :

1°) le surfactant fluoré parmi les perfluoroalkanoates de lithium de formule générale (I) :



n nombre entier valant de 6 à 12,

2°) l'initiateur radicalaire parmi les dialkylpéroxydicarbonate de formule générale (II) :



et les dialkylpéroxyde de formule générale (III) :



formules dans lesquelles R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié choisi parmi éthyle, n-propyle, isopropyle, tertio-butyle, tertioamyl,

3°) l'agent de transfert est choisi parmi l'isopropanol, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle, le malonate de diéthyle, le carbonate de diéthyle,

4°) la quantité de fluorure de vinylidène engagée dans la polymérisation majoritaire en % molaire par rapport à la quantité du ou des autre(s) monomère(s) fluoré(s) éventuellement engagée,

et en ce qu'on coagule le latex obtenu à la fin de la polymérisation puis on lave à l'eau le latex coagulé pour en éliminer les impuretés solubles dans l'eau, obtenant ainsi un latex coagulé purifié dans lequel la teneur en perfluoroalkanoate de lithium est inférieure ou égale à 200 p.p.m.

De préférence, le perfluoroalkanoate de lithium est linéaire. le surfactant fluoré est alors un perfluoroalkanoate de lithium de formule générale (I bis) :



dans laquelle n est un nombre entier valant de 6 à 12.

En effet, de tels surfactants perfluorés linéaires conduisent aux meilleurs résultats en ce qui concerne l'indice de jaunissement (test de stabilité à la chaleur).

Avantageusement, dans ce procédé, le surfactant fluoré est le n-perfluorooctanoate de lithium (n=7), l'initiateur radicalaire est le n-propylperoxydicarbonate, l'agent de transfert est l'acétate d'éthyle et le monomère fluoré est du fluorure de vinylidène. On obtient ainsi un latex coagulé purifié conduisant à un PVDF thermoplastique ayant une bonne stabilité thermique caractérisée par un faible indice de jaunissement comme défini dans la partie expérimentale.

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.

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.

5 Avantageusement l'émulsion aqueuse est polymérisée à une température de 50 à 130°C.

De préférence la polymérisation est réalisée à une pression absolue de 40 à 120 bars.

De préférence l'agent de transfert mis en œuvre représente de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total du ou des monomères fluorés.

10 Avantageusement, 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 du ou des monomères fluorés.

De préférence, ledit latex coagulé est transformé en poudre sèche par atomisation.

15 Cette poudre sèche a une densité apparente d'environ 0,3 et une granulométrie comprise entre 1 et 20 μm .

D'une manière générale le procédé suivant l'invention est conduit de la manière suivante.

20 On prépare tout d'abord une solution de sel de lithium de l'acide carboxylique fluoré choisi. On prépare ensuite une dispersion aqueuse stable de l'initiateur stabilisé par le sel de lithium précédemment préparé. Pour réaliser cette dispersion, on mélange l'eau, l'initiateur et une faible fraction de la totalité du surfactant fluoré dans un disperseur. L'agent de transfert peut être optionnellement introduit dans la dispersion de l'initiateur.

25 a) Polymérisation

Après chargement du réacteur de polymérisation avec de l'eau, du sel de lithium de l'acide (per)fluorocarboxylique, éventuellement de la paraffine, de l'agent de transfert et d'une fraction de l'initiateur radicalaire, on pressurise le réacteur, après avoir éliminé l'oxygène, en y ajoutant du fluorure de vinylidène seul ou en mélange avec un autre monomère fluoré insaturé et on
30 porte à la température choisie.

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.

- 5 Après introduction de la quantité prévue de monomère(s) fluoré(s), le réacteur est dégazé et le latex vidangé.

b) Lavage et séchage

- 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.
- 10

Cette bouillie est lavée à contre-courant avec de l'eau désionisée selon le procédé décrit dans EP 04600284.

- 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 un atomiseur qui la transforme en une poudre sèche.
- 15

La présente invention sera mieux comprise grâce à la partie expérimentale suivante donnée à titre illustratif.

Partie expérimentale

- Les poudres sèches de polymère fluoré sont analysées pour déterminer leur teneur en surfactant résiduel et soumises à un test de stabilité thermique.
- 20

a) Analyse du surfactant résiduel

La quantité de surfactant fluoré est déterminée par RMN du ^{19}F à 376 Mz de manière relative par rapport au polymère fluoré, notamment le PVDF.

- 25 b) Test de stabilité thermique

A partir de 40 g de poudre, on forme par moulage par compression sous 30 bars et à 205°C pendant 6 min 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 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
- 30

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 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.

c) Détermination de l'indice de fluidité

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

10 Exemple 1

a) Préparation du sel de lithium $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_6\text{-CO}_2\text{ Li}$

414 g d'acide perfluorooctanoïque linéaire sont dissous dans 700 ml de méthanol. A cette solution sont ajoutés peu à peu 42 g d'hydroxyde de lithium monohydrate, à une température du milieu maintenue à 20°C et sous agitation.

15 Le pH apparent est ajusté entre 5 et 7 puis le méthanol est éliminé par chauffage dans un four pendant 2 heures à 120°C. On peut également préparer le sel de lithium en ajoutant directement l'acide perfluorooctanoïque dans une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium à 5%. Cette variante permet d'éviter le méthanol et son élimination.

20 b) Préparation d'une émulsion de n-propylperoxydicarbonate (n-PP).

A l'aide d'un disperseur de marque ULTRA TURRAX réglé à 6000 t/min, on agite un mélange de 1620 g d'eau déionisée, de 3,4 g de perfluorooctanoate de lithium précédent, de 33 g de nPP et 41 g d'acétate d'éthyle. L'émulsion obtenue reste stable plus de 8 heures si elle est conservée à 0°C avant son

25 introduction dans le réacteur de polymérisation.

c) Polymérisation

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

- 18 l d'eau déionisée
- 30 - 15 g de perfluorooctanoate de lithium
- 1,4 g de cire paraffinique 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 est mis sous agitation et porté à 83°C. On introduit alors du VDF jusqu'à une pression absolue de 45 bars, puis en moins de 10 min, on ajoute 4 ml d'acétate d'éthyle et 500 ml de l'émulsion de n-propyperoxydicarbonate ci-dessus. La polymérisation démarre et on maintient le milieu à 83°C et la pression de VDF à 45 bars par un ajout continu de VDF. Pendant toute la polymérisation on ajoute à raison de 300 ml/h de l'émulsion de n-PP préparée en b) dans le milieu réactionnel. Après avoir introduit un total de 8,8 kg de VDF, on arrête cette introduction et la pression gazeuse dans le réacteur descend à 10 bars. On arrête également l'addition d'émulsion de n-PP. Le réacteur est dégazé. On obtient 28,1 kg de latex ayant une teneur en solide de 29,6 %.

d) Coagulation, lavage et séchage

La coagulation et le lavage du latex sont effectués selon l'enseignement du brevet US 4,128,157. Le latex précédent est dilué à un taux de matière solide en poids de 12 % et introduit dans un coagulateur de 12 l avec un débit d'introduction de 18 kg/h. On introduit simultanément de l'air avec un débit de 15 l/h. Le latex est coagulé par le cisaillement produit par la turbine de coagulation (vitesse de bout de pale de 12 m/s) et transformé en une crème, de densité inférieure à celle de l'eau. Cette crème est introduite dans le bas d'une colonne de lavage verticale, agitée, de 14 l de volume. Cette colonne est alimentée en tête par de l'eau déionisée à un débit de 180 l/h. L'eau de lavage est évacuée en pied de colonne. La bouillie de latex coagulé lavé sortant en tête de colonne est introduite dans un récipient de stockage intermédiaire où elle épaissit selon une sédimentation inverse. La bouillie lavée, d'une teneur en matières solides de 20 %, est introduit dans un atomiseur de 1m³. La température de l'air introduit dans l'atomiseur est de 140°C et l'eau est éliminée à un débit de 7 kg/h. La poudre sèche de PVDF est produite avec un débit de 1,7 kg/h.

Exemple 1bis:

a) préparation d'un sel de lithium C₇F₁₅COOLi avec une fraction de chaîne fluoroalkyle non linéaire.

L'acide perfluorooctanoïque de marque FLUORAD FC 26 contient 22% d'isomères $C_7F_{15}COOH$ non lineaires. A température ambiante 2,1g d'hydroxyde de lithium monohydraté sont dissous dans 86 g d'eau déionisée. Dans cette solution d'hydroxyde de lithium sont introduits progressivement 21,6 g d'acide perfluorooctanoïque de marque FLUORAD FC 26. Le pH final de la solution est de 5 et l'extrait sec de 19,7%. La préparation de l'émulsion de n-propylperoxydicarbonate nPP ainsi que la polymérisation et la coagulation, le lavage et le séchage sont faits comme dans l'exemple 1.

Exemples 2 à 7 : Ils sont réalisés de la même façon que l'exemple 1.

10

On soumet des échantillons de cette poudre aux tests du taux en surfactant résiduel et indice de jaunissement tels que rapportés ci-dessus. Tous les essais ont été réalisés selon l'exemple 1. Les conditions et les résultats de ces essais apparaissent dans le tableau I suivant :

Tableau I

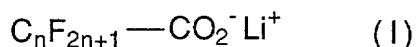
Exemple N°	Surfactant Poids = 15 g	Monomère	Initiateur Poids total en g	Agent de transfert de chaîne Poids total	Temps de polymérisation en min	Teneur en solide %	Surfactant résiduel après lavage En p.p.m.	Indice de jaunissement	Indice de fluidité en g/10min
1	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -CO ₂ Li	VDF	nPP : 29	Acétate d'éthyle : 38 g	196	30	60	27,5	1,6
1 bis	C ₇ F ₁₅ CO ₂ Li	VDF	nPP : 30	Acétate d'éthyle : 39 g	209	30	120	28	1,7
2*	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -CO ₂ Na	VDF	nPP : 29,4	Acétate d'éthyle : 39 g	204	28	100	> 50	1,6
3*	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -CO ₂ K	VDF	nPP : 30	Acétate d'éthyle : 39,5 g	209	28	70	> 50	1,2
4*	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -CO ₂ NH ₄	VDF	nPP : 35	Acétate d'éthyle : 45,5 g	285	29	80	32	1,2
5*	C ₈ F ₁₇ CO ₂ NH ₄	VDF	nPP : 30	Acétate d'éthyle : 36 g	210	30	200	37	1,7
6*	C ₈ F ₁₇ -C ₂ H ₄ -SO ₃ Li	VDF	nPP : 29	Acétate d'éthyle : 36 g	200	30		> 50	1,2
7*	C ₈ F ₁₇ SO ₃ Li	VDF	nPP : 26	Acétate d'éthyle : 31 g	237	30		> 50	2,1

* Essais comparatifs

REVENDICATIONS

1 Procédé de préparation d'un polymère fluoré par polymérisation
 5 d'une émulsion aqueuse d'au moins un monomère fluoré comprenant du fluorure de vinylidène et éventuellement un ou plusieurs autres monomères, choisis parmi le tétrafluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le fluorure de vinyle, le perfluoro(méthyl vinyl éther), cette émulsion contenant en outre un surfactant
 10 fluoré, un initiateur radicalaire, un agent de transfert et éventuellement une paraffine, caractérisé en ce qu'on choisit :

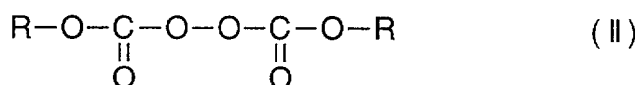
1°) le surfactant fluoré parmi les perfluoroalkanoates de lithium de formule générale (I) :



15

n nombre entier valant de 6 à 12,

2°) l'initiateur radicalaire parmi les dialkylpéroxydicarbonate de formule générale (II) :



20

et les dialkylpéroxyde de formule générale (III) :



25 formules dans lesquelles R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié choisi parmi éthyle, n-propyle, isopropyle, tertibutyle, tertioamyl,

3°) l'agent de transfert est choisi parmi l'isopropanol, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle, le malonate de diéthyle, le carbonate de diéthyle,

4°) la quantité de fluorure de vinylidène engagée dans la polymérisation majoritaire en % molaire par rapport à la quantité du ou des autre(s) monomère(s) fluoré(s) éventuellement engagée,

et en ce qu'on coagule le latex obtenu à la fin de la polymérisation puis on lave à l'eau le latex coagulé pour en éliminer les impuretés solubles dans l'eau, obtenant ainsi un latex coagulé purifié dans lequel la teneur en (per)fluoroalkanoate de lithium est inférieure ou égale à 200 p.p.m.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le surfactant fluoré est un perfluoroalkanoate de lithium de formule générale (I bis) :

$$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_{n-1}-\text{CO}_2 \text{ Li} \quad (\text{I bis})$$

dans laquelle n est un nombre entier valant de 6 à 12.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le surfactant fluoré est le perfluorooctanoate de lithium (n=7), l'initiateur radicalaire est le n-propylperoxydicarbonate, l'agent de transfert est l'acétate d'éthyle et le monomère fluoré est du fluorure de vinylidène.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que 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.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que 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.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse est portée à une température de 50 à 130°C.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse est à une pression absolue de 40 à 120 bars.
- 5 8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent de transfert mis en œuvre représente de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total du ou des monomères fluorés.
- 10 9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que 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 du ou des monomères fluorés.
- 15 10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit latex coagulé purifié est transformé en poudre sèche par atomisation.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2804438

N° d'enregistrement
national

FA 582704
FR 0001191

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	EP 0 248 446 A (DU PONT) 9 décembre 1987 (1987-12-09) * revendication 1; exemple 30; tableau 7 *	1-9	C08F214/22 C08F2/26 C08F2/38
Y,D	US 4 360 652 A (DOHANY JULIUS E) 23 novembre 1982 (1982-11-23) * colonne 4, alinéa 2; exemple 1 * * colonne 6, ligne 8-26 *	1-9	
A	EP 0 120 524 A (SOLVAY) 3 octobre 1984 (1984-10-03) * page 3, alinéa 1; exemple 1; tableau 1 *	1-10	
A	EP 0 617 058 A (AUSIMONT SPA) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * page 3, ligne 9 - ligne 17; revendications 1,3,6; exemple 1 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
			C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 août 2000		Friederich, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	