

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 466 435**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 24037**

- 
- (54) Nouveaux polychlorophosphazènes et leur procédé de préparation.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **C 01 B 21/097 // C 08 G 79/02.**
- (22) Date de dépôt..... **27 septembre 1979.**
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée :
- (41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... **B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.**
- (71) Déposant : Association sans but lucratif : INSTITUT MONDIAL DU PHOSPHATE, résidant au  
Maroc.
- (72) Invention de : Roger De Jaeger, Moncef Helioui et Emile Puskaric.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Ores,  
6, av. de Messine, 75008 Paris.
-

La présente invention est relative à de nouveaux polychlorophosphazènes linéaires et à leur procédé de préparation.

De nombreuses publications décrivent la préparation de polychlorophosphazènes cycliques qui est relativement facile à réaliser, étant donné la tendance des composés inférieurs de la série des chlorophosphazènes à se cycliser. Il s'est toutefois avéré que les polychlorophosphazènes linéaires présentent un intérêt économique considérablement plus grand que les polychlorophosphazènes cycliques, en raison de l'éten-  
due de leurs possibilités d'applications, en tant que maté-  
riaux ayant des applications très étendues et très diverses du type de celles des silicones, des matières plastiques et des élastomères naturels ou synthétiques, en tant que maté-  
riaux antiflamme et anticomustion ou additifs conférant des propriétés antiflamme et anticomustion aux matériaux et substances auxquels ils sont ajoutés, en tant que revêtements, en particulier revêtements étanches, dans le domaine biomédi-  
cal, comme fertilisants, ou comme lubrifiants, notamment. En outre, certains élastomères obtenus par diverses substitutions sur des polychlorophosphazènes linéaires se sont avérés pré-  
senter une excellente tenue aux basses températures, ainsi que vis-à-vis de réactifs corrosifs. L'application majeure de polychlorophosphazènes est représentée par le fait que ces derniers constituent le point de départ optimal pour l'obten-  
tion de polyorganophosphazènes, qui sont des polymères pré-  
sentant des propriétés remarquables.

Quelques procédés de préparation de polychlorophosphazènes linéaires ont été proposés conformément à l'Art antérieur. C'est ainsi que L.G. LUND, N.L. PADDOCK, J.E. PROCTOR et H.T. SEARLE *[J. Chem. Soc. London, p.2542, 1960]*, ont décrit l'obten-  
tion de polychlorophosphazènes suivant le schéma réactionnel ci-après :

$\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \frac{1}{n} (\text{PNCl}_2)_n + 4 \text{ HCl}$ ,

35 dans le tétrachloroéthane symétrique comme solvant. Toutefois, ce schéma implique un grand nombre d'étapes réactionnelles et constitue un procédé long et onéreux, car le produit brut auquel il donne lieu est un mélange de composés cycliques, présents à

raison de 90 % et de composés linéaires du type  $\text{PCl}_5 (\text{PNCl}_2)_n$  où  $n$  n'excède pas 20 dans une proportion de 10 %.

Pour obtenir des polymères linéaires plus longs, les composés cycliques sont alors traités par des solvants 5 pour séparer le trimère et le tétramère dont on extrait, à l'aide de solvants appropriés, le  $(\text{NPCl}_2)_3$  pur qui est soumis à une polymérisation thermique sous pression réduite à une température de 250°C pendant deux jours, pour donner un polymère  $(\text{PNCl}_2)_n$  linéaire avec un taux de conversion optimum 10 de 70 % (H.R. ALLCOCK, R.L. KUGEL, K.J. VALAN - Inorg. Chem. 1966, 5, 1709).

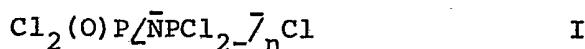
D'autre part, BECKE-GOEHRING et LEHR /Z. Anorg. all. Chem. 1963, 325, p.287/, ont préparé le dichlorophosphoryl-pentachlorodiphosphazène  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}\{=\text{N}=\text{PCl}_2\}_2\text{Cl}$  par réaction de  $\text{SO}_2$  15 sur le composé ionique  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]_7\text{PCl}_6$  obtenu par réaction du pentachlorure de phosphore avec le chlorure d'ammonium dans un solvant à faible constante diélectrique : il n'a cependant pas été possible à ces auteurs d'obtenir des homologues supérieurs dans lesquels  $n > 2$ , en raison de la formation 20 de polychlorophosphazènes cycliques par poursuite de la réaction du composé ionique avec du chlorure d'ammonium. KIREJEW et Coll. /Z. obsc. Chim. URSS, 42 (104), 510, (1972)/ ont, par ailleurs, décrit la préparation du dichlorophosphoryl-heptachlorotriphosphazène  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}\{=\text{N}=\text{PCl}_2\}_3\text{Cl}$  par coupure du 25 noyau de l'hexachlorocyclotriphosphazène à l'aide de  $\text{PCl}_5$  et réaction du produit de la coupure avec du  $\text{SO}_2$ . D'autre part, RIESEL et SOMIESKI /Z. anorg. allg. Chem. 411, p.148-152, (1975)/ ont proposé de synthétiser les premiers membres de la 30 série des phosphorylchlorophosphazènes linéaires par allongement pas-à-pas de la chaîne P-N-P en faisant réagir successivement le  $\text{POCl}_3$  ou des phosphorylchlorophosphazènes à chaîne courte, avec de l'hexaméthyldisilazane et du pentachlorure de phosphore. Toutefois, ils ne sont pas parvenus à aller au-delà du triphosphazène de formule  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}\{=\text{N}=\text{PCl}_2\}_3\text{Cl}$  qui, au demeurant, est un composé instable qui se décompose par chauffage 35 au-dessus de 100°C, avec libération de  $\text{POCl}_3$  et formation de hauts polymères  $[\text{PNCl}_2]_n$  et d'environ 20 % d'hexachlorocyclotriphosphazène, le diphosphazène ayant d'ailleurs également

tendance, s'il est trop chauffé, à se condenser avec libération de  $\text{POCl}_3$  et formation de hauts polymères  $(\text{PNCl}_{2-7})_n$ .

Il ressort de l'Art antérieur cité dans ce qui précède, que les diverses voies directes proposées ne permettent pas d'obtenir des polychlorophosphazènes linéaires, et ne permettent, au mieux, d'obtenir que des dimères ou des trimères linéaires dont les possibilités d'applications industrielles sont très réduites. La seule voie actuellement adoptée pour l'obtention de polychlorophosphazènes linéaires à chaîne longue, est la voie indirecte, décrite en premier lieu ci-dessus, de traitement de composés cycliques. Toutefois, le nombre important des opérations qu'elle requiert, dont le rendement est rarement quantitatif, et l'utilisation de quantités importantes de solvants coûteux, rendent son prix de revient prohibitif et pèsent lourdement sur le coût des polychlorophosphazènes obtenus. De plus, cette méthode ne permet d'obtenir que des polychlorophosphazènes à chaîne très longue, de l'ordre de 15 000 motifs  $(\text{NPCl}_{2-7})$  environ, et elle ne peut pas être contrôlée pour permettre d'obtenir des polychlorophosphazènes dont la longueur de chaîne peut être déterminée à volonté, et notamment des polychlorophosphazènes linéaires à chaîne courte ou moyenne, c'est-à-dire comportant de 4 à 1 000 motifs ou plus, par exemple.

La présente invention s'est, en conséquence, donné pour but de pourvoir à un nouveau procédé de préparation de polychlorophosphazènes qui répond mieux aux nécessités de la pratique que les procédés proposés conformément à l'Art antérieur, notamment en ce qu'il constitue un procédé de synthèse simple, rapide et quantitatif qui permet d'abaisser considérablement le prix de revient des produits obtenus, en ce qu'il permet d'obtenir des polychlorophosphazènes par une voie directe, c'est-à-dire sans avoir recours à une transformation de polychlorophosphazènes cycliques, en ce qu'il permet d'obtenir des polymères dont on peut contrôler à volonté le degré de polymérisation en fonction des applications envisagées.

La présente invention a pour objet de nouveaux polychlorophosphazènes linéaires, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule I ci-après :



dans laquelle  $n$  est égal ou supérieur à 4, la valeur de  $n$  pouvant être contrôlée à volonté pour permettre l'obtention de chaînes de toutes longueurs moyennes désirées,  $n$  pouvant 5 être égal ou supérieur à 1000.

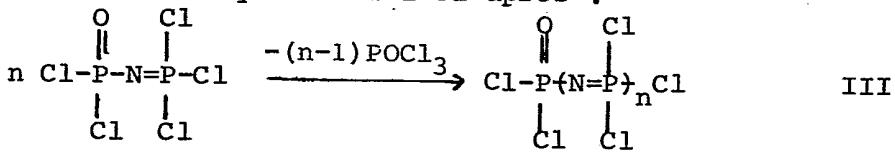
L'obtention de tels polymères est surprenante et inattendue, attendu que l'Art antérieur ne permettait d'obtenir que des polymères de formule I dans lesquels  $n = 2$  ou 3 et par ailleurs des polymères ne comportant pas d'oxygène terminal, 10 dans lesquels  $n$  est de l'ordre de 15 000, sans pouvoir obtenir de polymères intermédiaires.

L'avantage que procure la possibilité de contrôler à volonté la valeur de  $n$  est représenté par le fait que l'on peut conférer certaines propriétés physiques désirées aux 15 polymères finalement obtenus, et faire varier ces propriétés dans une gamme étendue.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des nouveaux polychlorophosphazènes linéaires à longue chaîne de formule I ci-dessus, lequel procédé est caractérisé en ce qu'on réalise la polycondensation 20 par chauffage du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène de formule II ci-après :



25 conformément à l'équation III ci-après :



30 avec une libération contrôlée de  $\text{POCl}_3$ , pour obtenir quantitativement un polychlorophosphazène de formule I pratiquement pur, de degré de condensation contrôlé.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé qui fait l'objet de la présente invention, la polycondensation du 35 P trichloro- N dichlorophosphoryl-monophosphazène est réalisée au moins en partie, à une température égale ou supérieure à 240°C.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du

procédé qui fait l'objet de la présente invention, la polycondensation contrôlée du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène est réalisée au moins en partie à la pression atmosphérique.

5 Selon encore un autre mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, la réaction de polycondensation contrôlée est poursuivie jusqu'à élimination pratiquement totale du  $\text{POCl}_3$ , théorique sans qu'il se produise de réactions de ramification.

10 Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, la réaction de polycondensation contrôlée est effectuée par chauffage à une température égale ou supérieure à  $240\text{C}^\circ$ , pendant une durée relativement brève, généralement inférieure à 8 heures.

15 Selon une disposition avantageuse du procédé objet de la présente invention, la polycondensation contrôlée du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène est réalisée à une pression supérieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de 10 bars à plusieurs Kbars, de préférence.

20 Selon une autre disposition avantageuse du procédé objet de l'invention, on fait varier la pression au cours de la réaction de polycondensation, laquelle débute à la pression atmosphérique et est terminée sous une pression réduite, de l'ordre de 10 à 0,1 mm Hg, de préférence.

25 Selon encore une autre disposition avantageuse du procédé objet de l'invention, la réaction de polycondensation contrôlée débute à une pression supérieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de 10 bars à plusieurs Kbars, de préférence, est poursuivie à la pression atmosphérique et est terminée sous une pression réduite, de l'ordre de 10 à 0,1 mm Hg, de préférence, la durée pendant laquelle est appliquée la pression supérieure à la pression atmosphérique représentant environ 10 à 15 % de la durée totale de la réaction, la durée pendant laquelle la réaction de polycondensation se déroule à 30 la pression atmosphérique représentant environ 70 à 80 % de la durée totale de la réaction et la durée pour laquelle est appliquée la pression réduite représentant environ 10 à 15 % de la durée totale de la réaction.

Egalement conformément à l'invention, la réaction de polycondensation contrôlée débute par un chauffage à une température de préférence comprise entre 280° et 350°C, pendant une durée appropriée, de l'ordre de 10 à 25 % de la durée totale de la réaction, puis la température de chauffage est progressivement abaissée jusqu'à 240°C, température à laquelle elle est poursuivie jusqu'au terme de la réaction.

Selon une modalité d'exécution avantageuse du procédé objet de la présente invention, la réaction de polycondensation contrôlée est réalisée sous agitation.

Conformément à un mode de réalisation avantageux du procédé objet de l'invention, la réaction de polymérisation contrôlée est réalisée, au moins en partie, en atmosphère de gaz inerte tel que de l'azote anhydre, en particulier, ce qui favorise le départ du  $\text{POCl}_3$  et réduit, de ce fait, la durée de la réaction.

Le degré de condensation obtenu est fonction de différents paramètres, et notamment des températures mises en oeuvre, des durées de chauffage, du volume traité, des pressions mises en oeuvre, des conditions de la réaction, telles qu'agitation, atmosphère dans laquelle se déroule la réaction, etc..., lesquels paramètres peuvent être programmés en vue de l'obtention du résultat optimal recherché.

Selon une autre modalité d'exécution avantageuse du procédé objet de l'invention, on purifie le produit de la réaction de polycondensation en le traitant par un solvant des phosphazènes cycliques, en même temps solvant des polychlorophosphazènes linéaires à chaîne courte (où n est inférieur à 4 ou 5), tel que l'éther de pétrole par exemple.

Le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir des polychlorophosphazènes linéaires de formule I, présentant un très faible pourcentage d'impuretés, toujours inférieur à 5 %, qui sont éliminées par le traitement de purification ci-dessus. Ces impuretés sont constituées par des polychlorophosphazènes cycliques et des polyphosphazènes linéaires à chaîne courte ; les 95 % de produit qui précipitent au cours de ce traitement de purification ont été identifiés comme étant des hautes polymères de chlorophosphazène, de formule I, par

les méthodes suivantes :

- Le spectre IR des polychlorophosphazènes obtenus conformément à l'invention, et qui est représenté à la Figure 1 annexée, présente :
  - 5 - une absorption intense et large dans la région de  $1300\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'elongation de la liaison P=N (résolue dans le cas de films minces en deux composantes à 1310 et  $1240\text{ cm}^{-1}$ ) ;
  - 10 - deux absorptions d'intensité moyenne à 755 et  $470\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques respectivement de la déformation des ponts N-P-N et P-N-P ;
  - deux absorptions d'intensité forte à  $585\text{ cm}^{-1}$  et moyenne à  $535\text{ cm}^{-1}$  relatives aux elongations de la liaison P-Cl.
- 15 Ces attributions sont faites par comparaison avec les travaux de MANLEY et WILLIAMS (Polymer, 1969, 10, 307), concernant le haut polymère  $(\text{NPCl}_2)_n$  ;
- 20 - une raie fine vers  $680\text{ cm}^{-1}$  correspondant à du benzène résiduel (le benzène étant le solvant des polychlorophosphazènes linéaires).
- 25 • Le spectre RMN du Phosphore 31 représenté à la Figure 2 annexée, présente un pic à + 18,8 ppm/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % en accord avec les résultats de ALLCOCK et Coll. (Inorg. Chem. 1965, 5, 1709).
- 30 • Le spectre UV confirme par son absorption dans la région de 370 nm, la formation de phosphazènes linéaires.
- La chromatographie sur couche mince du produit brut de réaction, faite selon les indications de NOVOBILSKY et Coll. (Z. Anorg. Allg. Chem. 1975, 416, 187 et 1976, 423, 273) met en évidence la quasi-inexistence de phosphazènes cycliques.

Les mesures de température de transition vitreuse, réalisées par analyse enthalpique différentielle sur des polymères de longueurs différentes se situent toutes au voisinage de - 60°C, le nombre de motifs élémentaires semblant 35 n'avoir qu'une influence très faible sur cette dernière.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention vise plus particulièrement les polychlorophosphazènes linéaires conformes à l'invention, les procédés de préparation de ces polymères conformément aux dispositions qui précèdent, ainsi que les moyens mis en oeuvre pour la préparation de ces polymères linéaires, les procédés d'ensemble dans lesquels sont inclus lesdits procédés et les produits réalisés à l'aide de polychlorophosphazènes linéaires à longue chaîne conformes à l'invention.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

#### EXEMPLES

##### EXEMPLE I

###### 1. Préparation du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène

Le P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène de formule II ci-dessus est obtenu aisément en mettant en oeuvre la méthode mise au point par EMSLEY et UDY /J. Chem. Soc. (A) 1971, 2863/ qui font réagir  $\text{PCl}_5$  sur  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dans le tétrachloréthane symétrique ou le chlorobenzène à leur température d'ébullition, en procédant comme suit :

A.- On prépare le  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  dans du tétrachloréthane symétrique, à partir de 25,43 g de  $\text{PCl}_5$  et de 3,59 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , dans 55 ml de sym.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ . La réaction dure une heure, à 146°C et permet d'obtenir 14,55 g de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$ .

B.- En variante, on prépare le  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  dans le chlorobenzène à 132°C à partir de 28,82 g de  $\text{PCl}_5$  et 4,07 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , dans 62 ml de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . La réaction dure 2 heures au bout desquelles on recueille 14,55 g de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  cristallisé pur.

###### 2. Préparation d'un polymère $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$

14,55 g de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  obtenus et décrits en 1. ci-dessus, sont chauffés à 240°C pendant 8 heures, à la pression atmosphérique. On obtient ainsi un polymère  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$  de masse moléculaire moyenne égale à 3500 (déterminée par osmométrie à tension de vapeur), ce qui correspond à  $n \approx 29$ .

Il y a libération de  $\text{POCl}_3$  au cours de la réaction et si on calcule la perte en  $\text{POCl}_3$  correspondant à un polymère de masse moléculaire 3500 on trouve 8,0 g.

Il y a lieu de remarquer que le procédé conforme à 5 l'invention permet de récupérer quantitativement le phosphore du  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  en partie sous forme de polymère, et en partie sous forme de  $\text{POCl}_3$  spectroscopiquement pur (ainsi que cela ressort de la Figure 3 annexée).

EXEMPLE II

10 On chauffe 20,82 g de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  (obtenu et décrit à l'Exemple I 1. ci-dessus) pendant 8 h30, à une température de 280°C, en maintenant une agitation modérée pendant toute la durée du chauffage.

15 On a établi la courbe volume % de  $\text{POCl}_3$  recueilli en fonction du temps (100 % correspondant à l'élimination totale) : cf. Figure 4.

La masse totale de  $\text{POCl}_3$  recueillie est de 160 g ramenée à 1 mole de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  au départ. L'écart par rapport à 153,5 g (masse de 1 mole de  $\text{POCl}_3$  correspondant à l'obtention de  $(\text{NPCl}_2)_n$ ) est dû à la distillation d'un peu de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$ . Ceci prouve que lorsque l'expérience est poussée à son terme, 20 la mesure du volume de  $\text{POCl}_3$  ne suffit pas pour déterminer le nombre de motifs. Le produit brut obtenu, totalement incolore, est entièrement soluble dans le benzène, ce qui prouve l'absence de polychlorophosphazènes ramifiés.

Les résultats de l'analyse du produit sont les suivants :

25 théor. pour  $(\text{NPCl}_2)_n$  Cl, 61,21 % ; N, 12,07 % ; P, 26,72 %  
trouvé Cl, 61,52 % ; N, 11,90 % ; P, 26,81 %

Ce produit a été traité par l'éther de pétrole à 40-60°C qui est un précipitant des hauts polymères  $(\text{NPCl}_2)_n$  et un solvant des phosphazènes cycliques ainsi que des phosphazènes 30 du type  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}\{\text{NPCl}_2\}_n\text{Cl}$  où n est petit. On solubilise ainsi une fraction représentant 5 % en poids du produit traité.

Un contrôle chromatographique (chromatographie couche mince sur plaque de silice - Eluant : hexane) de la fraction insoluble prouve l'absence de  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$  résiduel, ainsi que de 35 phosphazènes cycliques (cf. plaque chromatographique située à la Figure 5 - tache A - qui est à comparer avec la plaque chromatographique représentée à la Figure 6 qui montre les taches qui représentent des polychlorophosphazènes cycliques). Une dé-

termination de la masse moléculaire moyenne réalisée à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur Knauer, montre que celle-ci est supérieure à 20 000.

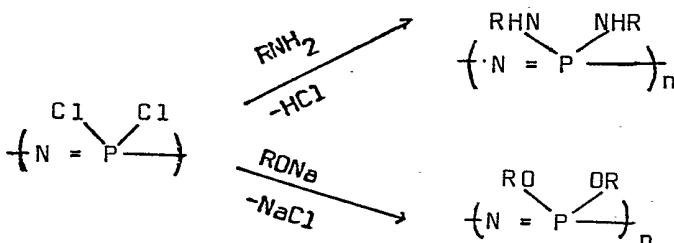
En ce qui concerne la phase soluble, un contrôle

5 chromatographique (voir plaque représentée à la Figure 5 - tache B) montre l'existence d'une série de composés de Rf très voisins : il ne peut s'agir que de phosphazènes cycliques ou linéaires du type  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}(\text{PCl}_2)_n\text{Cl}$ .

Le spectre I.R. de cette phase, ainsi que le spectre 10 RMN P<sup>31</sup> du produit brut (qui permet de conclure à l'absence de  $\text{N}(\text{PCl}_2)_3$  et  $\text{N}(\text{PCl}_2)_4$ ) sont en faveur de la deuxième hypothèse.

Le spectre RMN P<sup>31</sup> de cette phase soluble permet d'affirmer que la quantité de phosphazènes cycliques  $\text{N}(\text{PCl}_2)_n$  avec 15  $3 < n < 6$  dans le produit brut est pratiquement négligeable : Il a été vérifié que le poids moléculaire moyen du polymère obtenu est de l'ordre de 28 000 à 29 000, n moyen étant de l'ordre de 240 à 245.

Il résulte de la description qui précède que l'on 20 obtient, conformément à la présente invention, des polychlorophosphazènes linéaires à longue chaîne qui présentent de nombreuses possibilités d'applications industrielles aussi bien en eux-mêmes, comme indiqué plus haut, qu'en tant que matières de départ pour la préparation de polyorganophosphazènes à 25 l'aide de réactions de substitutions des types suivants :



qui ont permis d'obtenir les polymères suivants :

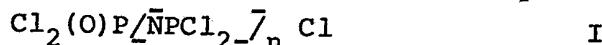
30  $\text{N}(\text{P}(\text{OMe})_2)_n$  ;  $\text{N}(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_n$  ;  $\text{N}(\text{P}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2)_n$  ;  
 35  $\text{N}(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7))_n$  ;  $\text{N}(\text{P}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2)_n$  etc..., dont les propriétés sont remarquables, en particulier pour  $\text{N}(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7))_n$  qui est un élastomère amorphe résistant à

l'hydrolyse, à la chaleur, ainsi qu'à la plupart des solvants et produits chimiques, et qui sont utilisables dans l'industrie en tant qu'élastomères, matières thermoplastiques, éventuellement souples, aptes à fournir des films et en tant que produits de remplacement de verre. L'invention procure, en outre, l'avantage de pourvoir à un procédé d'obtention de polychlorophosphazènes linéaires à longue chaîne, relativement peu onéreux puisque son prix de revient est dix fois moindre que celui du procédé utilisé actuellement à l'échelle industrielle, de traitement des chlorophosphazènes cycliques, le procédé conforme à l'invention présentant, en outre, l'avantage de constituer une méthode de polymérisation simple, rapide et quantitative.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en œuvre, de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière, sans s'écartez du cadre, ni de la portée, de la présente invention.

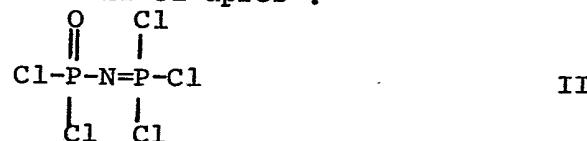
REVENDICATIONS

1. Nouveaux polychlorophosphazènes linéaires, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule I ci-après :



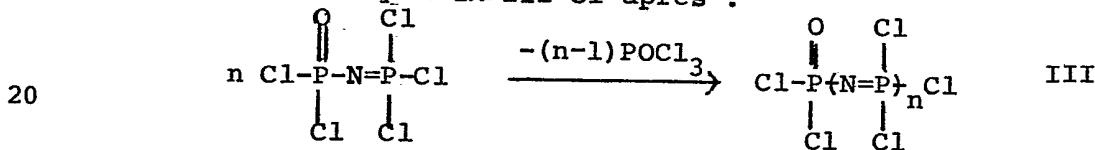
5 dans laquelle n est égal ou supérieur à 4, la valeur de n pouvant être contrôlée à volonté pour permettre l'obtention de chaînes de toutes longueurs moyennes désirées, n pouvant être égal ou supérieur à 1 000.

10 2. Procédé de préparation des nouveaux polychlorophosphazènes linéaires de formule I selon la Revendication 1, lequel procédé est caractérisé en ce que l'on réalise la polycondensation par chauffage du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène de formule II ci-après :



15

conformément à l'équation III ci-après :



20

avec une libération contrôlée de  $\text{POCl}_3$ , pour obtenir quantitativement un polychlorophosphazène de formule I pratiquement pur, de degré de condensation contrôlé.

25 3. Procédé selon la Revendication 2, caractérisé en ce que la polycondensation contrôlée du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène est réalisée à une température égale ou supérieure à 240°C.

30 4. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la polycondensation contrôlée du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène est réalisée au moins en partie à la pression atmosphérique.

35 5. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation contrôlée est poursuivie jusqu'à élimination pratiquement totale du  $\text{POCl}_3$  théorique sans qu'il se produise de réactions de ramification.

6. Procédé selon l'une quelconque des Revendications

2 à 5, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation contrôlée est effectuée par chauffage à une température égale ou supérieure à 240°C, pendant une durée relativement brève, généralement inférieure à 8 heures.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la polycondensation contrôlée du P trichloro-N dichlorophosphoryl-monophosphazène est réalisée à une pression supérieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de 10 bars à plusieurs Kbars, de préférence.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 6, caractérisé en ce qu'on fait varier la pression au cours de la réaction de polycondensation, laquelle débute à la pression atmosphérique et est terminée sous pression réduite, de l'ordre de 10 à 0,1 mm Hg, de préférence.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation contrôlée débute à une pression supérieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de 10 bars à plusieurs Kbars de préférence, est poursuivie à la pression atmosphérique, et est terminée 20 sous une pression réduite, de l'ordre de 10 à 0,1 mm Hg, de préférence, la durée pendant laquelle est appliquée la pression supérieure à la pression atmosphérique représentant environ 10 à 15 % de la durée totale de la réaction, la durée pendant laquelle la réaction de polycondensation se déroule à la pression atmosphérique représentant environ 70 à 80 % de la durée totale de la réaction et la durée pendant laquelle est appliquée la pression réduite représentant environ 10 à 15 % de la durée totale de la réaction.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 9, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation contrôlée débute par un chauffage à une température de préférence comprise entre 280°C et 350°C, pendant une durée appropriée, de l'ordre de 10 à 25 % de la durée totale de la réaction, puis la température de chauffage est progressivement 35 abaissée jusqu'à 240°C, température à laquelle elle est poursuivie jusqu'au terme de la réaction.

11. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 10, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation

contrôlée est réalisée sous agitation.

12. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 6, 10 ou 11, caractérisé en ce que la réaction de polycondensation contrôlée est réalisée au moins en partie en atmosphère 5 de gaz inerte.

13. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 12, caractérisé en ce que l'on confère aux polychlorophosphazènes de formule I recherchés, le degré de condensation voulu, en programmant les différents paramètres, tels que, 10 notamment, températures mises en oeuvre, durée du chauffage, volume traité, pressions mises en oeuvre, conditions d'agitation, atmosphère dans laquelle se déroule la réaction de polycondensation, en vue de l'obtention du résultat optimum recherché.

15 14. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 2 à 13, caractérisé en ce qu'on purifie le produit de la réaction de polycondensation en le traitant par un solvant des polychlorophosphazènes cycliques, en même temps solvant des polychlorophosphazènes linéaires à chaîne courte.

PL. I. 5.

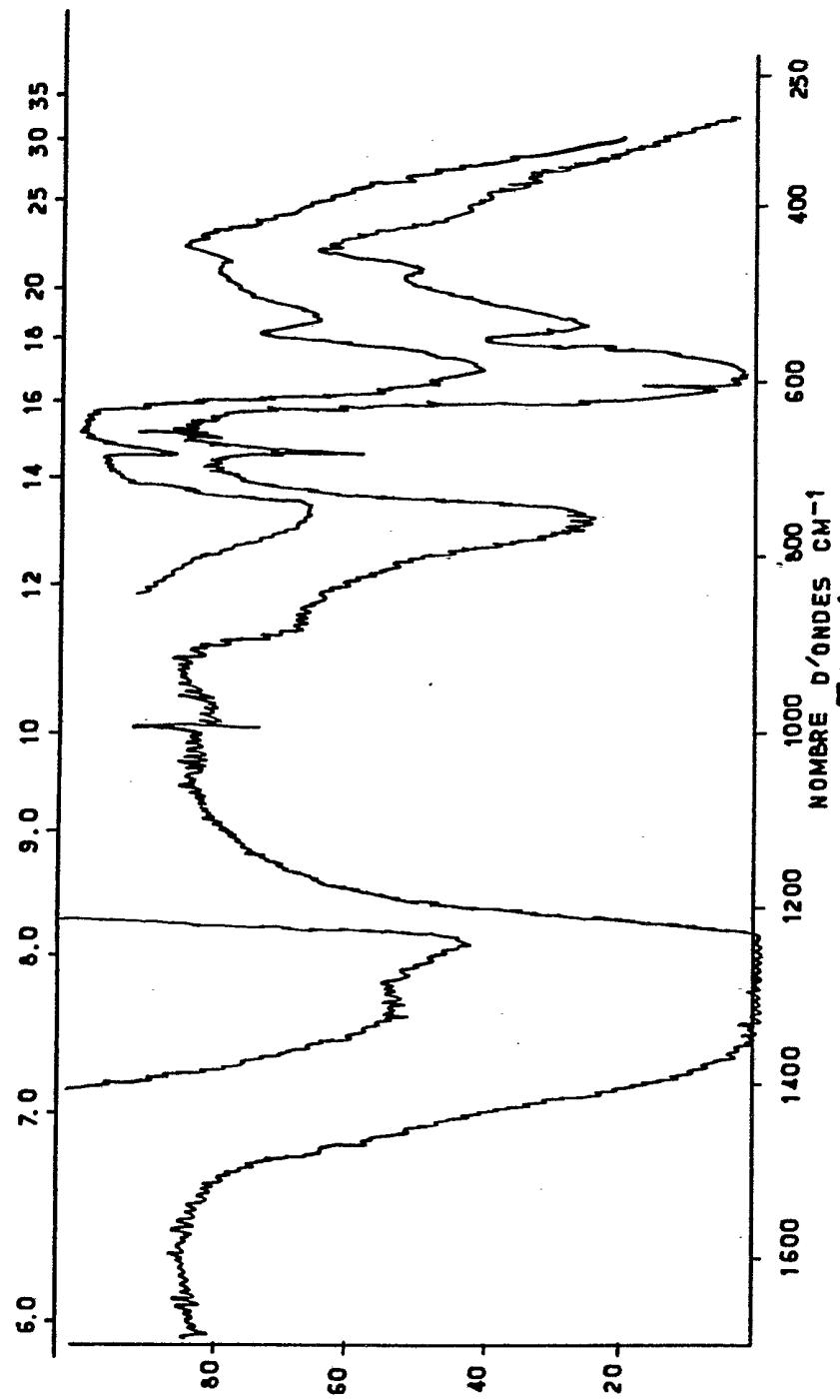
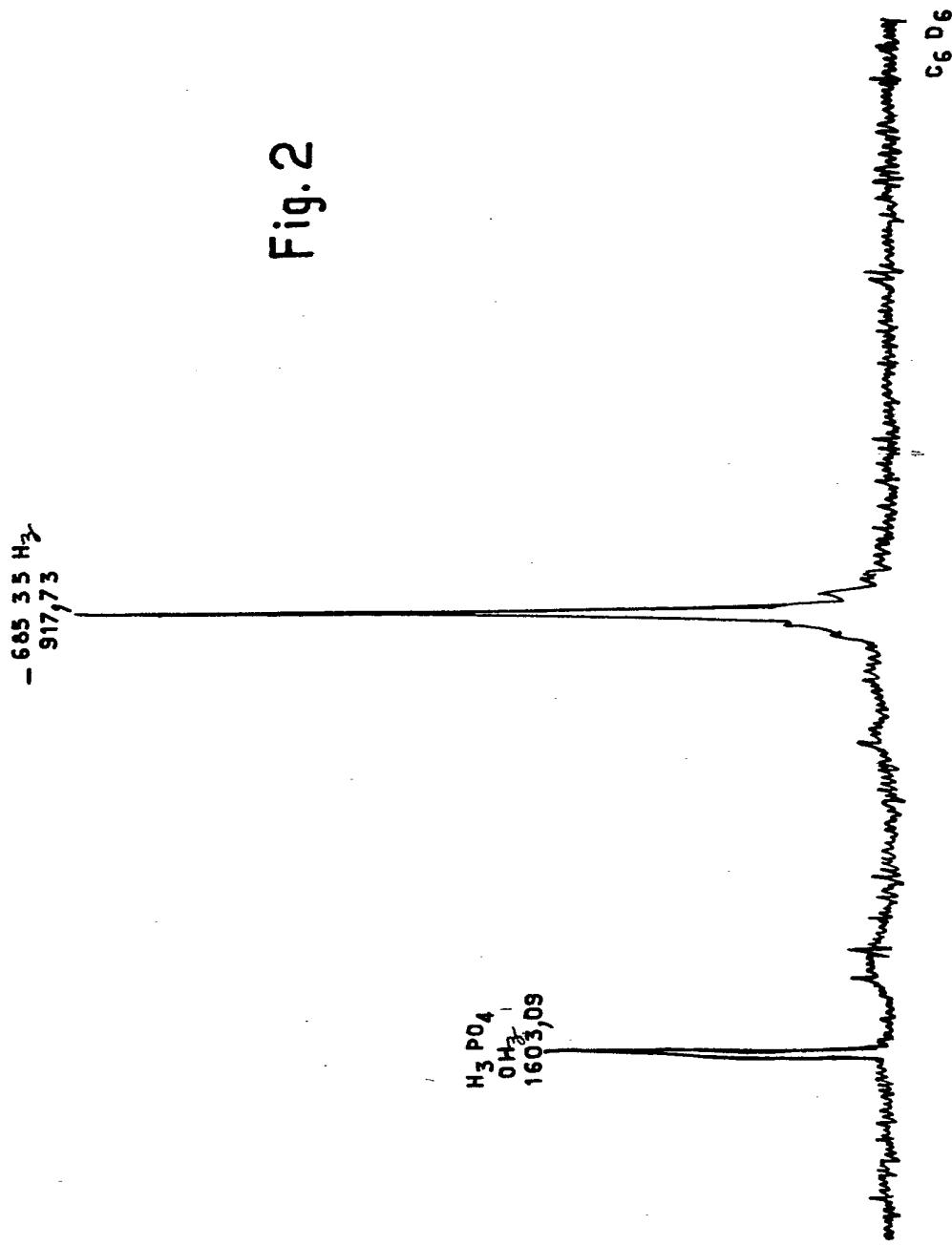


Fig. 1

2466435

PL. II. 5.

Fig. 2



2466435

PL. III. 5

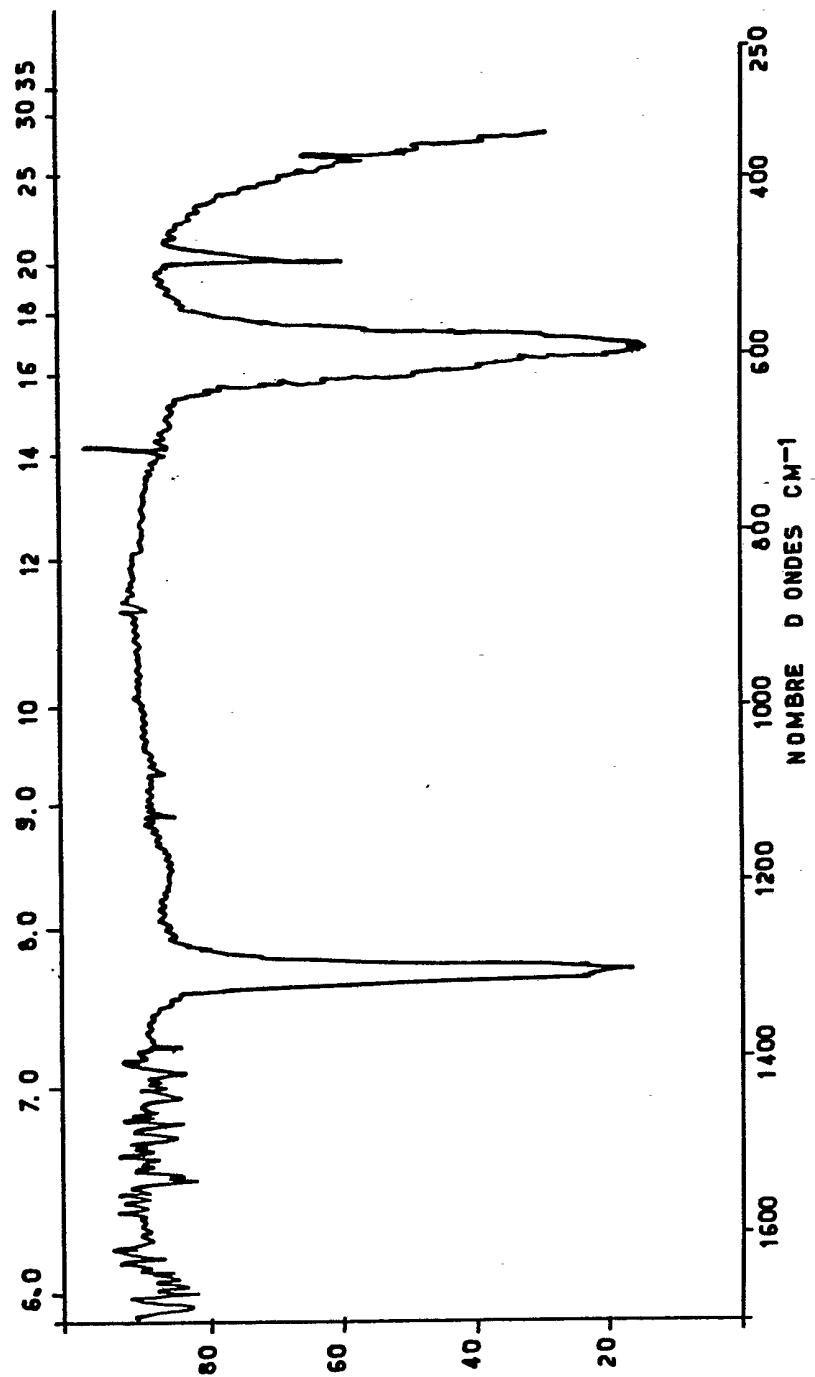
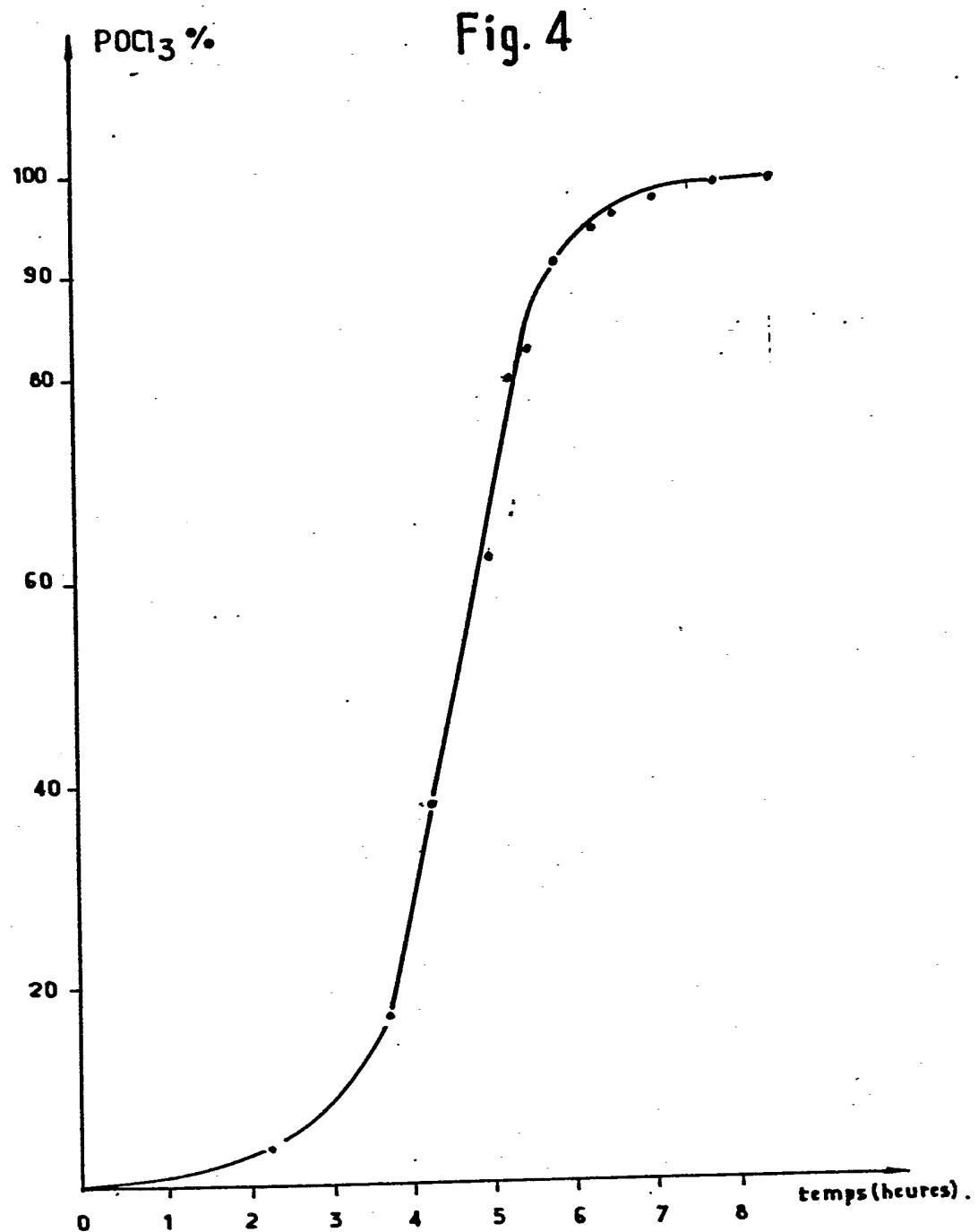


Fig. 3

2466435

PL IV. 5.



## PL. V. 5.

Fig.5

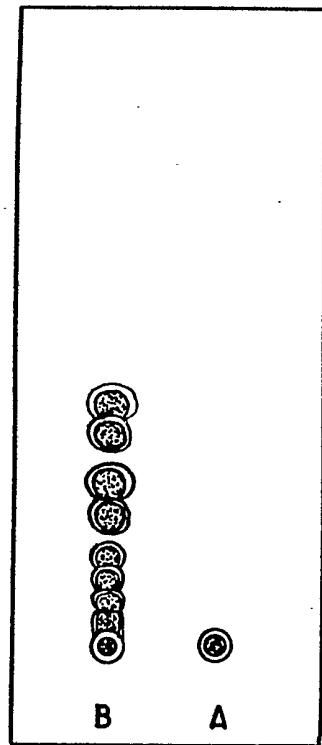


Fig.6

