

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 577 559

②1 N° d'enregistrement national :

86 02265

⑤1 Int Cl^a : C 08 F 120/24, 2/06, 4/46.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 février 1986.

③0 Priorité : JP, 20 février 1985, n° 60-30623.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 22 août 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *CENTRAL GLASS COM-
PANY, LIMITED.* — JP.

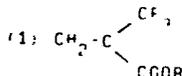
⑦2 Inventeur(s) : Tadashi Narita, Tokio Hagiwara et Hiroshi
Hamana.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Z. Weinstein.

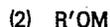
⑤4 Procédé pour l'homopolymérisation anionique d'alpha-trifluorométhylacrylate.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'un ho-
mopolymère d'un α -trifluorométhylacrylate représenté par la
formule suivante :



où R représente un groupe alcoyle ou un groupe alcoyle
contenant du fluor.

Selon l'invention, on maintient le monomère de l' α -trifluoro-
méthylacrylate dissous dans un solvant organique en présence
d'un catalyseur de polymérisation anionique qui est un alcoo-
late représenté par la formule suivante :



dans laquelle R' représente un groupe alcoyle et M représente
un métal alcalin.

L'invention s'applique notamment à la préparation de poly-
mères insolubles dans le méthanol.

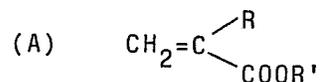
FR 2 577 559 - A1

D

La présente invention se rapporte à un procédé d'homopolymérisation anionique d'un α -trifluorométhyl-acrylate pour obtenir un polymère insoluble dans le méthanol.

5 Les esters acryliques ou méthacryliques contenant du fluor donnent des polymères fonctionnels industrielle-
ment importants. Etant donné certaines propriétés uniques
des polymères contenant du fluor, comme une excellente
10 résistance aux produits chimiques, des propriétés hydro-
fuges et oléofuges et de faibles indices appropriés de
réfraction, des études intensives ont été entreprises sur
les utilisations des polymères acryliques ou méthacryliques
contenant du fluor en tant que ou dans, par exemple, des
15 matières de peinture, de l'huile textile, des matières
plastiques optiques pour des fibres optiques et autres
éléments de circuits optiques, des verres de contact, des
matériaux dentaires et des matériaux de vernis photosensible.
Certains articles ont déjà été développés au stades des
applications pratiques. Les polymères de cette catégorie
20 acquièrent une importance de plus en plus grande tandis
que la nécessité de nouveaux matériaux fonctionnels augmente
dans divers domaines de technologie avancée.

En un stade précoce du développement, les polymères
ci-dessus mentionnés étaient principalement des esters
25 acryliques ou méthacryliques contenant du fluor représentés
par la formule générale (A) :



30 où R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R'
est un groupe alcoyle fluoré. En effet, les atomes de fluor
étaient introduits exclusivement dans la partie du radical
ester du monomère.

Récemment, de nombreuses études ont été entreprises
35 sur la polymérisation d'un autre groupe d'esters acryliques
ou méthacryliques contenant du fluor où au moins un atome
de fluor est présent en position α . Par exemple,

1' α -fluoroacrylate de méthyle peut être homopolymérisé à de bons rendements en utilisant un initiateur de polymérisation radicalaire, et peut également être copolymérisé avec du méthacrylate de méthyle (C.U. Pittman Jr. et autres, *Macromolecules*, 13, 1031 (1980)). Par 5
contraste, on sait également que l' α -trifluorométhylacrylate de méthyle ne peut être homopolymérisé en utilisant un initiateur ordinaire de polymérisation radicalaire bien que ce composé puisse être homopolymérisé par polymé-
10 risation anionique en utilisant soit du n-butyl-lithium ou de la pyridine comme catalyseur. (H. Ito et autres, *Macromolecules*, 15, 915(1982)). Certaines possibilités de copolymérisation radicalaire du même composé avec, par exemple, du méthacrylate de méthyle, sont également rappor-
15 tées (H. Ito et autres, *Macromolecules*, 17, 2204(1984)).

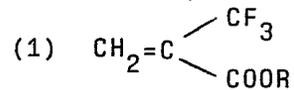
Ainsi, les α -trifluorométhylacrylates sont quelque peu différents, par leur aptitude à la polymérisation, d'autres esters acryliques et méthacryliques contenant du fluor. En particulier, l'homopolymérisation d'un
20 α -trifluorométhylacrylate peut être accomplie uniquement par polymérisation anionique et le rendement de l'homopolymère est très faible lorsqu'un catalyseur de polymérisation anionique populaire tel que le n-butyl-lithium ou un réactif de Grignard est utilisé. Bien que le rendement
25 du polymère soit amélioré à un certain point en utilisant la pyridine comme catalyseur, le polymère obtenu se compose d'une fraction soluble dans le méthanol et d'une fraction insoluble dans le méthanol. En effet, il n'y a pas de méthode industriellement pratique pour l'homopolymérisation anionique des
30 α -trifluorométhylacrylates.

La présente invention a pour objet de procurer une méthode de préparation d'un homopolymère d'un
 α -trifluorométhylacrylate, méthode par laquelle un polymère totalement insoluble dans le méthanol peut être
35 obtenu à de bons rendements.

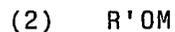
Nous avons réussi à atteindre l'objectif ci-dessus en découvrant que de nombreux types d'alcoolates de métaux

alcalins sont très efficaces en tant que catalyseur de polymérisation anionique pour l'homopolymérisation des α -trifluorométhylacrylates.

5 Plus particulièrement, cette invention offre une méthode de préparation d'un homopolymère d'un α -trifluorométhylacrylate représenté par la formule générale (1), la méthode comprenant l'étape de maintenir le monomère de l' α -trifluorométhylacrylate dissous dans un solvant
10 organique en présence d'un catalyseur de polymérisation anionique qui est un alcoolate représenté par la formule générale (2) :



15 où R représente un groupe alcoyle ou un groupe alcoyle contenant du fluor ;



où R' représente un groupe alcoyle et M représente un métal alcalin.

20 Dans l'alcoolate, le métal alcalin M peut être choisi parmi Li, Na, K, Rb et Cs. Cependant, dans la pratique, il est approprié de faire un choix parmi les alcoolates de lithium, de sodium et de potassium et il est préférable que le groupe alcoyle R' dans l'alcoolate ait
25 de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme on le comprendra par la formule générale (1), le monomère d' α -trifluorométhylacrylate peut également contenir un ou plusieurs atomes de fluor dans son radical ester. un exemple de tels cas est l' α -trifluorométhyl-
30 acrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle.

L'homopolymérisation anionique selon l'invention est effectuée à la manière d'une polymérisation en solution. Selon la combinaison du monomère d' α -trifluorométhyl-
acrylate et d'un solvant organique, le polymère peut ou
35 non se dissoudre dans le solvant. Lorsque le polymère se dissout dans le solvant utilisé pour la réaction de

polymérisation, la solution après la réaction est versée dans un liquide approprié pour provoquer une précipitation complète du polymère. Dans chaque cas, la réaction de polymérisation anionique doit être accomplie en l'absence d'eau et d'oxygène élémentaire ou moléculaire. La température de réaction de polymérisation est variable sur la gamme d'environ -78°C à environ 100°C selon les matériaux de réaction.

Dans la plupart des cas, les homopolymères d' α -trifluorométhylacrylates obtenus par la méthode selon l'invention sont insolubles dans le méthanol. Ces polymères sont prometteurs en tant que résines très fonctionnelles utiles dans divers domaines comprenant les matières de peinture, les matières de vernis photosensible et les matières plastiques optiques.

Les α -trifluorométhylacrylates que l'on peut homopolymériser par la méthode selon l'invention comprennent les esters de l'acide α -trifluorométhylacrylique avec un alcool aliphatique comme l' α -trifluorométhylacrylate de méthyle, l' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle, l' α -trifluorométhylacrylate de n-propyle, l' α -trifluorométhylacrylate d'isopropyle, l' α -trifluorométhylacrylate de n-butyle, l' α -trifluorométhylacrylate de t-butyle et l' α -trifluorométhylacrylate de 2-éthylhexyle et des esters de l'acide α -trifluorométhylacrylique avec un alcool fluoré, comme l' α -trifluorométhylacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, l' α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-heptafluorobutyle, l' α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H,7H-dodécafluoroheptyle, l' α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-pentadécafluorooctyle, l' α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-pentafluoropropyle, l' α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-heptafluorobutyle et l' α -trifluorométhylacrylate d'hexafluoroisopropyle.

Une pureté extrêmement élevée n'est pas requise des monomères d' α -trifluorométhylacrylate pour une utilisation dans cette invention. En général, une pureté de 98% par chromatographie en phase gazeuse est suffisante.

tant que les monomères sont exempts d'impuretés pouvant gêner les réactions de polymérisation anionique. Un raffinage suffisant de chaque monomère d' α -trifluorométhylacrylate peut être accompli par simple distillation ou par distillation dans un courant d'azote ou d'hélium gazeux en présence d'un agent déshydratant approprié tel que l'hydrure de calcium.

La réaction de polymérisation anionique selon l'invention doit être effectuée dans un solvant organique qui est pratiquement exempt d'eau et d'oxygène élémentaire ou moléculaire. Il est approprié d'utiliser un solvant aprotique inactif qui peut être choisi parmi des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques comme le n-hexane, le n-heptane, le benzène, le toluène et le xylène et également certains éthers comme l'éthyl éther, le di-n-butyl éther, le tétrahydrofurane et le dioxane. Le solvant choisi est déshydraté, dégazé et raffiné par distillation. La quantité du solvant par quantité unitaire du réactif n'est pas strictement limitée.

Un alcoolate d'un métal alcalin est choisi en tant que catalyseur de polymérisation anionique. Des exemples typiques d'alcoolates utiles de métaux alcalins sont le méthoxyde de lithium, le méthoxyde de sodium, le méthoxyde de potassium, l'éthoxyde de lithium, l'éthoxyde de sodium, l'éthoxyde de potassium, le n-propoxyde de lithium, le n-propoxyde de sodium, le n-propoxyde de potassium, l'isopropoxyde de lithium, l'isopropoxyde de sodium, l'isopropoxyde de potassium, le n-butoxyde de lithium, le n-butoxyde de sodium, le n-butoxyde de potassium, le t-butoxyde de lithium, le t-butoxyde de sodium et le t-butoxyde de potassium. Dans la plupart des cas, l'utilisation du t-butoxyde de lithium ou du t-butoxyde de potassium est préférable. La quantité du catalyseur de polymérisation anionique n'est pas nécessairement limitée. Cependant, il est préférable que la quantité du catalyseur atteigne 0,01-5 moles% du monomère d' α -trifluorométhylacrylate.

Le réacteur pour effectuer la réaction de polymérisation peut être de tout type. Par exemple, on peut utiliser soit un réacteur en verre du type ampoule ou un réacteur ordinaire de polymérisation en solution
5 pourvu d'un agitateur. Il est nécessaire de sécher l'intérieur du réacteur et de purger les gaz contenant de l'oxygène du réacteur avant d'introduire les matières de réaction dans le réacteur.

La température de la réaction pour la polymérisation est comprise entre environ -78°C et environ 100°C .
10 En général, une température très appropriée de réaction peut être trouvée dans la gamme entre -50°C et 80°C .

Après séparation du polymère formé par une réaction selon l'invention, de la liqueur mère ou du liquide utilisé
15 pour la précipitation, le polymère est d'abord lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué puis avec de l'eau, avec ensuite séchage.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

20

EXEMPLE 1

Un monomère d' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle (point d'ébullition $103-105^{\circ}\text{C}$) a été raffiné par distillation sous reflux en présence d'hydrure de calcium. En même temps que 50 ml de toluène et 0,08 g (0,001 mole) de
25 t-butoxyde de lithium, on a placé dans une ampoule en verre 8,4 g (0,05 mole) du monomère d' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle raffiné. Après remplacement de l'atmosphère de gaz dans l'ampoule par de l'azote gazeux, l'ampoule a été scellée et laissée au repos à -20°C pendant 7 jours pour
30 permettre la polymérisation de l' α -fluorométhylacrylate. Le polymère obtenu a été lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique dilué puis avec de l'eau, et a été séché sous vide. Le rendement du polymère était de 100%.

Dans le spectre d'absorption infrarouge du polymère
35 obtenu, on a observé une absorption caractéristique de C=O à 1740 cm^{-1} et des absorptions caractéristiques de CF_3 à 1290 , 1180 et 1100 cm^{-1} . La mesure de RMN ^1H du polymère

dissous dans le chloroforme deutéré a indiqué les pics suivants (de TMS) : $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1,3 ppm , $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 4,2 ppm, $-\text{CH}_2$ 2,6 ppm.

5 Le polymère était insoluble dans le méthanol mais était soluble dans le tétrahydrofurane, le chloroforme et le benzène.

EXEMPLE 2

10 Une polymérisation de l' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle a été effectuée selon l'Exemple 1 à l'exception que la température de la réaction a été élevée à 0°C. Dans ce cas, le rendement du polymère était de 61,5%.

15 L'analyse par absorption infrarouge et mesure de RMN ^1H du polymère ont donné les mêmes résultats qu'à l'Exemple 1. Les solubilités de ce polymère dans des solvants organiques ne différaient pas des solubilités du polymère obtenu à l'Exemple 1.

EXEMPLE 3

20 La polymérisation de l' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle a été effectuée selon l'Exemple 1 à l'exception que l'on a utilisé 50 ml de tétrahydrofurane à la place du toluène à l'Exemple 1 et que la température de la réaction a été élevée à 80°C. Dans ce cas, le rendement du polymère était de 58%.

25 Une analyse par absorption infrarouge et la mesure de RMN ^1H du polymère ont donné les mêmes résultats qu'à l'Exemple 1. Les solubilités de ce polymère dans des solvants organiques ne différaient pas des solubilités du polymère obtenu à l'Exemple 1.

EXEMPLE 4

30 En utilisant la même méthode et le même appareil qu'à l'Exemple 1, on a mélangé 8,4 g (0,05 mole) d' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle à 50 ml de tétrahydrofurane et 0,112 g (0,001 mole) de t-butoxyde de potassium et on a soumis à polymérisation à -20°C pendant 7 jours. Dans ce cas, le rendement du polymère était de 60%.

35 L'analyse d'absorption infrarouge et la mesure par RMN ^1H du polymère ont donné les mêmes résultats qu'à

l'Exemple 1 et les solubilités du polymère dans des solvants organiques étaient les mêmes que dans les exemples précédents.

EXEMPLE 5

5 En utilisant le même procédé et le même dispositif qu'à l'Exemple 1, on a mélangé 12,3 g (0,05 mole) d' α -trifluorométhylacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle à 50 ml de toluène et 0,08 g (0,001 mole) de t-butoxyde de lithium et on a soumis à polymérisation à -20°C pendant 10 7 jours. Le rendement du polymère était de 83%. Ce polymère était insoluble dans le méthanol.

EXEMPLE 6

En utilisant le même procédé et le même appareil qu'à l'Exemple 1, on a mélangé 14,5 g (0,05 mole) 15 d' α -trifluorométhylacrylate d'hexafluoroisopropyle à 50 ml de toluène et 0,08 g (0,001 mole) de t-butoxyde de lithium et on a soumis à polymérisation à -20°C pendant 7 jours. Le rendement du polymère était de 68%. Ce polymère était insoluble dans le méthanol.

EXEMPLE DE COMPARAISON 1

20 En même temps que 50 ml de toluène et 0,18 g (0,001 mole) de bromure de phénylmagnésium, on a placé dans une ampoule en verre 8,4 g d' α -trifluorométhyl- acrylate d'éthyle raffiné. Après remplacement de l'atmos- 25 phère de gaz dans l'ampoule par de l'azote gazeux, l'ampoule a été scellée et laissée au repos à 0°C pendant 7 jours.

Dans ce cas, seuls 2% de la quantité initiale d' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle se sont polymérisés.

EXEMPLE DE COMPARAISON 2

30 La polymérisation de l' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle a été tentée par le même procédé qu'à l'Exemple de comparaison 1 à l'exception que l'on a utilisé 0,064 g (0,001 mole) de n-butyl lithium à la place du bromure de phényl-magnésium de l'Exemple de comparaison 1 et que la 35 température de la réaction a été abaissée à -20°C . Par suite, seuls 3% de la quantité initiale de

l' α -trifluorométhylacrylate d'éthyle se sont polymérisés.

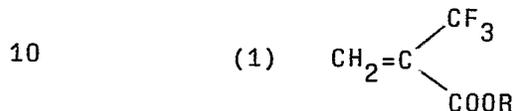
EXEMPLE DE COMPARAISON 3

5 En utilisant le même procédé et le même dispositif qu'à l'Exemple de comparaison 1, on a mélangé 14,5 g (0,05 mole) d' α -trifluorométhylacrylate d'hexafluoroisopropyle à 50 ml de toluène et 0,079 g (0,001 mole) de pyridine et ont a soumis à polymérisation à 20°C pendant 7 jours. Dans ce cas, le rendement du polymère était de 56%.

10 Le polymère obtenu contenait une fraction soluble dans le méthanol, qui atteignait 54% de toute la quantité du polymère.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de préparation d'un homopolymère d'un α -trifluorométhylacrylate représenté par la formule générale (1), caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de maintenir le monomère dudit α -trifluorométhylacrylate dissous dans un solvant organique en présence d'un catalyseur de polymérisation anionique qui est un alcoolate représenté par la formule générale (2) :



dans laquelle R représente un groupe alcoyle ou un groupe alcoyle contenant du fluor;



15 dans laquelle R' représente un groupe alcoyle et M représente un métal alcalin.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R' dans la formule générale (2) représente un groupe alcoyle n'ayant pas plus de 4 atomes de carbone et M dans la formule générale (2) représente Li, Na ou K.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoolate précité est choisi dans le groupe consistant en t-butoxyde de lithium et t-butoxyde de potassium.

25 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du catalyseur de polymérisation anionique précité atteint 0,01-5 moles% du monomère précité d' α -trifluorométhylacrylate.

30 5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l' α -trifluorométhylacrylate est choisi dans le groupe consistant en α -trifluorométhylacrylate de méthyle, α -trifluorométhylacrylate d'éthyle, α -trifluorométhylacrylate de n-propyle, α -trifluorométhylacrylate d'isopropyle, α -trifluorométhylacrylate

de n-butyle, α -trifluorométhylacrylate de t-butyle et α -trifluorométhylacrylate de 2-éthylhexyle.

5 6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l' α -trifluorométhylacrylate précité est choisi dans le groupe consistant en α -trifluorométhylacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-heptafluorobutyle, α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H,7H-dodécafluoroheptyle α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-pentadécafluorooctyle, α -trifluorométhylacrylate 10 de 1H,1H-pentafluoropropyle, α -trifluorométhylacrylate de 1H,1H-heptafluorobutyle et α -trifluorométhylacrylate d'hexafluoroisopropyle.

15 7.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique précité est un solvant aprotique.

20 8.- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant organique précité est choisi dans le groupe consistant en n-hexane, n-heptane, benzène, toluène, xylène, éthyl éther, di-n-butyl éther, tétrahydrofurane et dioxane.

25 9.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système réactionnel composé du monomère précité, du solvant organique précité et du catalyseur de polymérisation anionique précité est maintenu à une température dans la gamme d'environ -78°C à environ 100°C.

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la température précitée est dans la gamme de -50°C à 80°C.