

Received: July 29, 1985; accepted: October 3, 1985

SYNTHESE DE POLYSILOXANES FLUORES

PARTIE I. HYDROSILYLATION D'OLEFINES FLUOREES ALLYLIQUES ET

STYRENIQUES

B. BOUDEVIN, Y. PIETRASANTA et B. YOUSSEF

Laboratoire de Chimie Appliquée  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier  
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

RESUME

De nouveaux silanes fluorés sont préparés essentiellement par réaction de monochloro ou dichlorométhylsilanes sur le pentafluorostyrène d'une part, et sur des éthers allyliques fluorés, d'autre part. On met en oeuvre une réaction d'hydrosilylation en présence de  $H_2PtCl_6$ . Ces produits sont analysés par R.M.N. du  $^1H$  et du  $^{13}C$ , méthodes qui permettent de les identifier sans ambiguïté et montrent que l'on obtient toujours les composés de mono-addition avec des rendements supérieurs à 70%.

S U M M A R Y

New fluorinated silanes may be prepared by reaction of mono- or dichloromethylsilane with either pentafluorostyrene or fluorinated allyl ethers. The hydrosilylation reaction is carried out in the presence of  $H_2 PtCl_6$ . The products are identified unambiguously as monoadducts by  $^1H$  and  $^{13}C$  n.m.r. spectroscopy. Yields are greater than 70 %.

INTRODUCTION

Synthèse de silanes fluorés

La synthèse des silanes et des résines silicones hydrocarbonées a fait l'objet de nombreux travaux, surtout par rapport

à leurs homologues fluorocarbonées. De plus, malgré l'intérêt croissant de ces produits, peu de sociétés industrielles les proposent actuellement. Ce sont essentiellement Dow Corning (Silastic) et General Electric (Silgrip) qui commercialisent les dérivés du 3,3,3-trifluoropropylméthylsiloxane.

Néanmoins, on trouve une cinquantaine de brevets et peu de publications concernant la synthèse de ces produits ; la majorité de ces travaux a paru dans les années 1970 et nous en avons fait récemment une mise au point [1] .

Les silicones, de faible masse moléculaire, sont utilisées comme huiles lubrifiantes, fluides hydrauliques, polymères dans les revêtements pour textiles, cuir, fibres de verre et comme agents antimousses. Les élastomères sont surtout utilisés comme joints d'étanchéité résistant aux essences, revêtements de réservoir à carburant ou bien revêtements de protection en aéronautique.

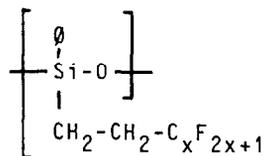
Les silanes fluorés, précurseurs des silicones fluorées, sont essentiellement préparés par hydrosilylation d'oléfines fluorées et c'est la nature de ces oléfines qui fait l'originalité de chaque brevet. Dans ce mémoire, nous étudions l'addition de silanes sur le pentafluorostyrène et sur l'allyl éther fluoré préparé précédemment.

### Addition de silanes sur le pentafluorostyrène

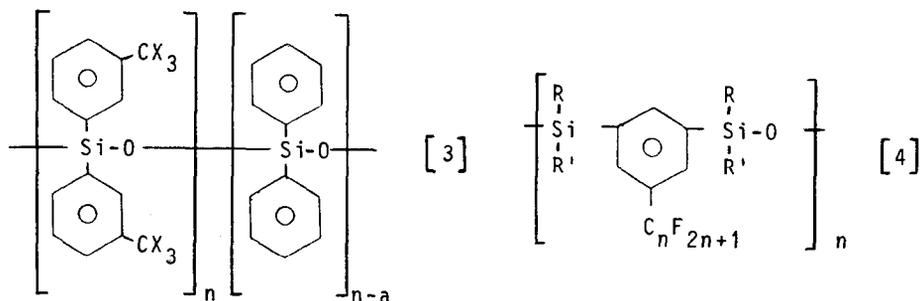
L'introduction d'un groupement aromatique dans les polysiloxanes a pour effet d'améliorer les propriétés à température élevée et aussi la tenue aux solvants apolaires, utiles notamment dans les élastomères utilisés comme joints dans l'aérospatiale. Il en est de même pour les polysiloxanes aromatiques fluorés, ce qui explique un certain nombre de travaux dans ce domaine.

L'introduction simultanée de groupements aromatiques et de groupements fluorés peut être réalisée de trois façons différentes :

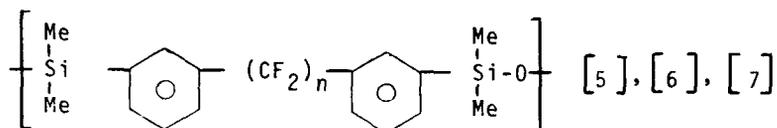
- Les groupements aromatiques et les groupements fluorés sont indépendants mais liés au silicium [2].



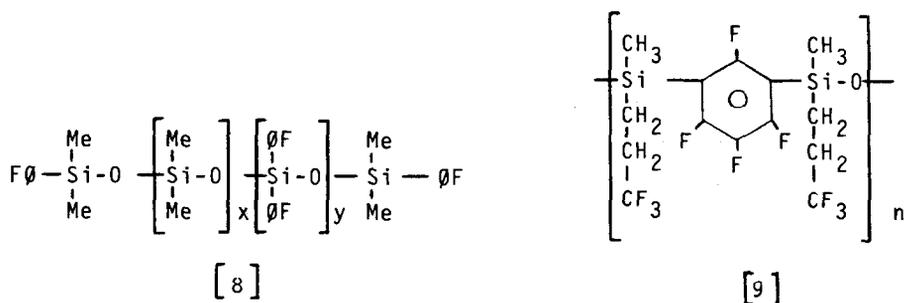
- Le groupement fluoré est un substituant du noyau aromatique



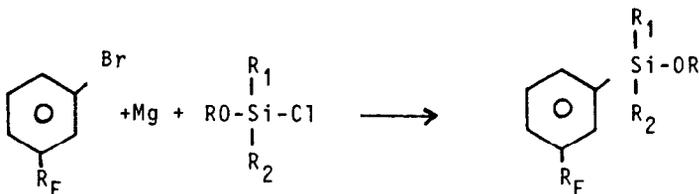
$\text{CX}_3 = \text{CH}_3$  ou  $\text{CF}_3$



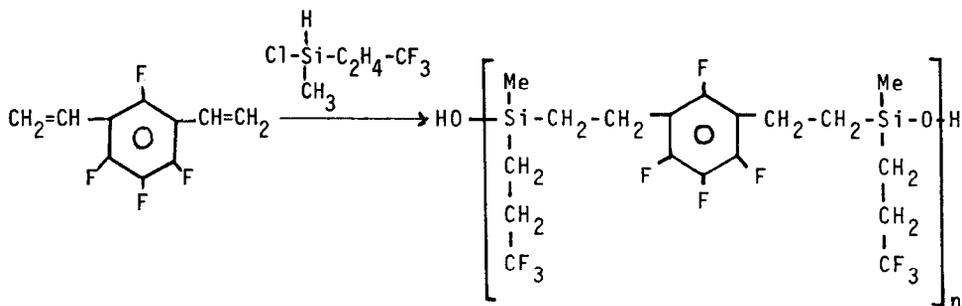
- Les atomes de fluor sont directement sur le noyau aromatique



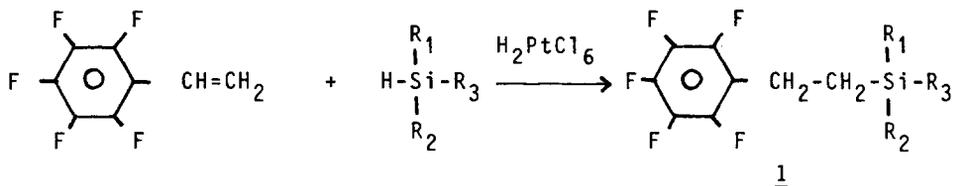
D'une manière générale, ces composés sont préparés par une réaction de Grignard du type :



Une autre méthode pour introduire le silicium sur les noyaux aromatiques fluorés a été utilisée par Pierce [10] :



C'est cette méthode que nous avons employée à partir du pentafluorostyrène.



Nous avons tout d'abord préparé le composé 1 dans lequel  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Cl}$  et  $\text{R}_3=\text{CH}_3$  qui peut être utilisé comme monomère dans la polycondensation. La réaction du méthyldichlorosilane sur le pentafluorostyrène est réalisée à 60°C dans l'hexane en présence d'acide hexachloroplatinique. Après 18 heures de réaction, on obtient le composé 1, isolé par distillation, avec un rendement de 70%.

Le spectre RMN du  $^1\text{H}$  est présenté sur la fig. 1. On constate la disparition des trois protons vinyliques entre 5,5 et 7 ppm du pentafluorostyrène ; on observe, par contre, deux triplets élargis à 1,4 ( $\alpha_2$ ) et 2,9 ppm ( $\beta_2$ ) et un singulet à 0,8 ppm correspondant aux trois protons du méthyle ( $\gamma_3$ ).

En RMN du  $^{13}\text{C}$ , on observe, d'une part les carbones aromatiques fluorés entre 152 ppm et 114 ppm . Ces signaux sont caractéristiques compte tenu des couplages entre les atomes C et F de l'ordre de 250 Hz. lorsque F est directement lié à C, de 15 Hz si F est sur le C en  $\alpha$  et de 5 Hz si F est en position  $\beta$  par rapport au C considéré. D'autre part, les 2 C en  $\alpha$  du Si et le C en  $\beta$  résonnent respectivement à 5,21 ppm ( $\text{CH}_3$  en  $\alpha$ ), 18,4 ppm ( $\text{CH}_2$  en  $\alpha$ ) et à 19,4 ppm ( $\text{CH}_2$  en  $\beta$ ).

Ces éléments confirment sans ambiguïté la structure proposée, ce qui montre d'ailleurs que l'on a bien à faire à une réaction de monoaddition et non à une télomérisation conduisant à des adducts d'ordre supérieur.

Nous avons ensuite préparé le composé 2 dans lequel  $\text{R}_1=\text{Cl}$  et  $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$  qui peut être utilisé comme agent limiteur de chaîne. La réaction se fait dans les mêmes conditions, avec un bon rendement avec le monochlorodiméthylsilane sur le pentafluorostyrène. La RMN du proton et du  $^{13}\text{C}$  permet également de confirmer la structure ; les spectres sont comparables à ceux du composé 1 mais on note cependant les différences attendues sur l'intégration des protons et un blindage des  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du silicium, de 0,35 ppm et 0,3 ppm respectivement en RMN du  $^1\text{H}$ . En  $^{13}\text{C}$ , ce blindage est de 4,3 ppm et 2,2 ppm pour les carbones correspondants.

### Addition de silanes sur les éthers fluorés allyliques

Nous classons ici les composés dans lesquels la fonction éther relie le maillon comportant la double liaison avec le reste de la molécule. La réaction la plus importante, mise au point par Pittman [11,12,13], met en oeuvre la réactivité particulière des carbanions fluorés comme le montre le schéma suivant à partir d'une perhaloacétone :

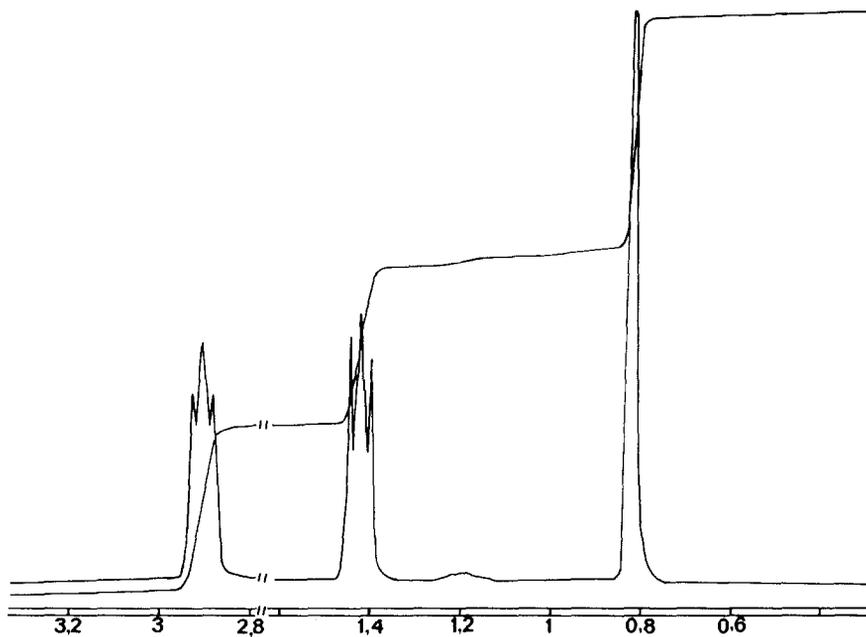


Fig. 1. RMN du  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-F-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(CH}_3)_2$

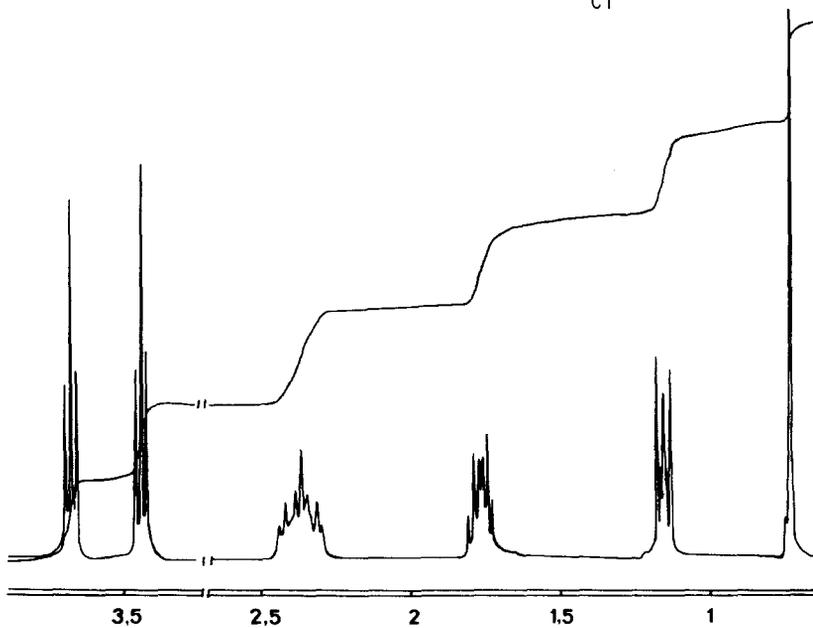
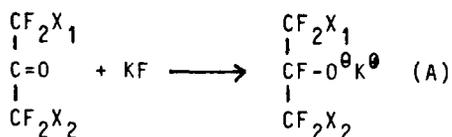
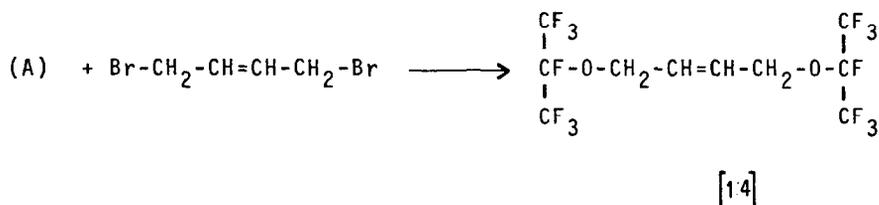
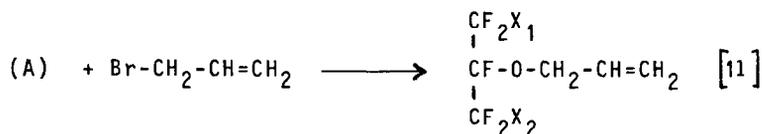
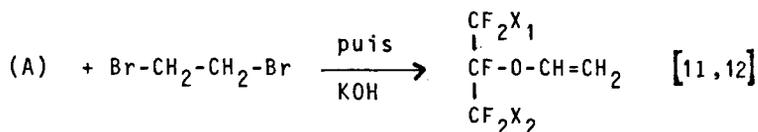


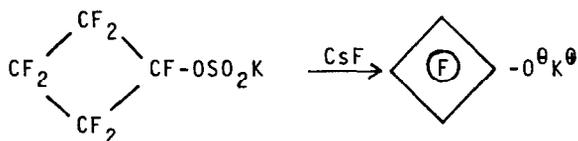
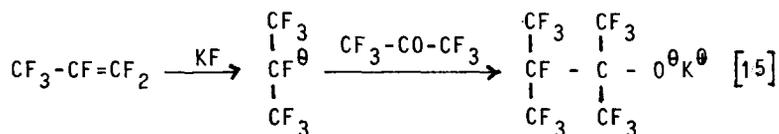
Fig. 2. RMN du  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(CH}_3)_2$



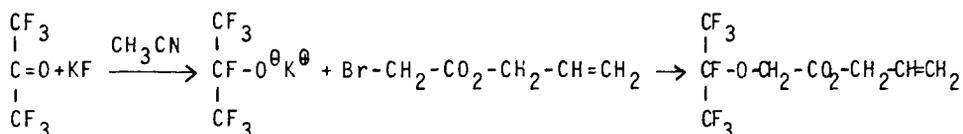
A partir du composé (A), plusieurs voies sont possibles pour accéder à l'oléfine :



On peut utiliser d'autres types de composés de départ pour ce type de réaction :



Meiller [16] prépare des esters allyliques en utilisant la méthode de Pittman déjà décrite :



On synthétise également le composé oléfinique de la même façon et on obtient, par exemple, le composé :

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  par réaction de l'acide fluoré

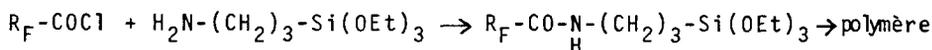
$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CO}_2\text{H}$  sur l'alcool allylique [17].

Les oléfines du type  $\text{R}_F-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  sont connues avec  $\text{R}_F=\text{CF}_3$  [18] et  $\text{R}_F=\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , ainsi que des substituants du type  $\text{ClCF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}(\text{CF}_2)_5$  [19].

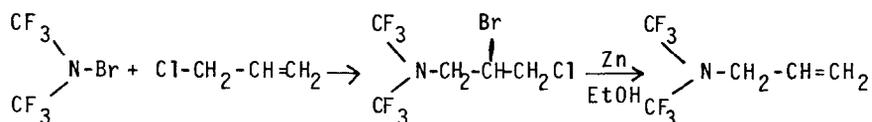
Elles sont obtenues par action du chlorure d'acide fluoré sur l'allylamine :



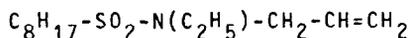
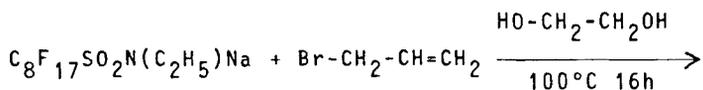
D'autres auteurs inversent l'ordre des réactions pour obtenir ce type de polysiloxanes [20] :



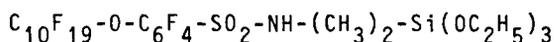
Haszeldine [21] a préparé des amines tertiaires fluorées oléfiniques de formule  $(\text{R}_F)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}=\text{CH}_2$  avec  $\text{R}_F=\text{CF}_3$  ; elles sont obtenues à partir d'une N-bromo amine tertiaire fluorée :



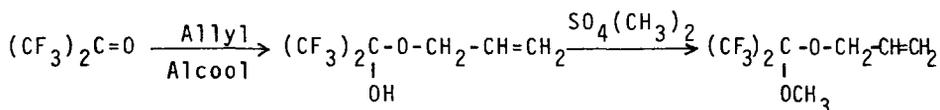
Les sulfonamides  $R_F-SO_2-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  sont préparées de la façon suivante [22] :



Il s'agit là uniquement de groupements fluorés aliphatiques, mais I.C.I. [23] propose un certain nombre de composés aromatiques tels que :

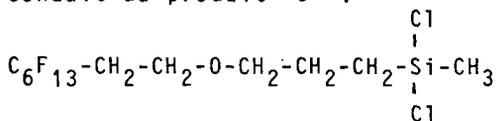


Meiller [24] emploie une méthode originale par céta-  
lisation de l'hexafluorocétone :



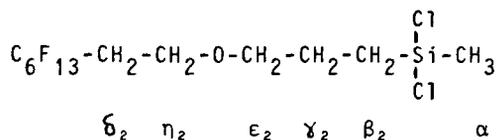
En ce qui nous concerne, nous avons préparé l'éther  $\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  par addition de l'alcool fluoré sur le chlorure d'allyle au moyen d'une réaction utilisant la catalyse par transfert de phase [25]. Sur cette oléfine, nous avons fait réagir plusieurs hydrogénosilanes.

Tout d'abord, la réaction du méthyldichlorosilane conduit au produit 3 :



La réaction est réalisée dans l'hexane à  $70^\circ\text{C}$  ; lorsque la solution devient noire, on arrête la chauffe car la transformation est totale, le platine étant totalement réduit. On récupère par distillation ( $E_{b,0,03} \text{ Torr} = 70^\circ\text{C}$ ) le produit 3 avec un rendement de 70 %.

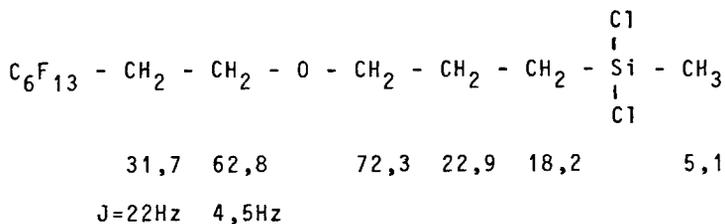
Sur la figure 2, nous donnons le spectre RMN du proton du produit 3, les protons étant repérés de la façon suivante :



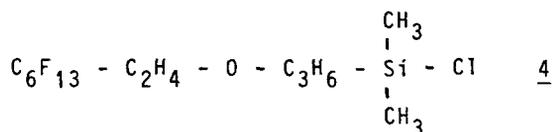
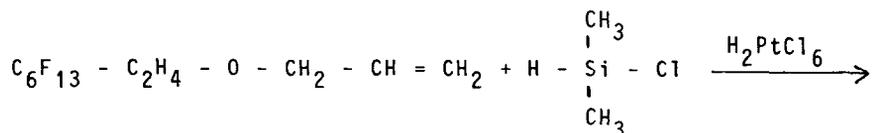
Les signaux du composé 3 sont répertoriés dans le tableau suivant :

Position du proton	$\alpha$	$\beta_2$	$\gamma_2$	$\delta_2$	$\epsilon_2$	$\eta_2$
Allure du signal	singulet	multiplet	multiplet	triplet détriplé $J = 18$ $J = 7$	triplet $J = 6,5$	triplet $J = 6,5$
Intensité du signal	3 H	2 H	2 H	2 H	2 H	2 H
Déplacement chimique (ppm)	0,6	1,2	1,75	2,4	3,45	3,65

La structure de ce silane est ainsi parfaitement établie. Elle est confirmée en RMN du  $^{13}\text{C}$ . En effet, on observe les six carbones non fluorés :

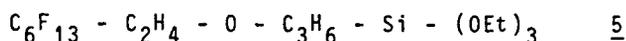
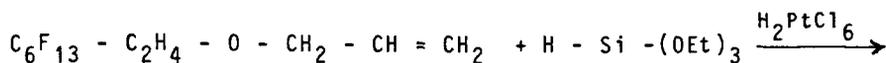


Nous avons ensuite préparé un agent limiteur de chaîne, c'est-à-dire monochloré, comme en série aromatique, selon le schéma ci-dessous :



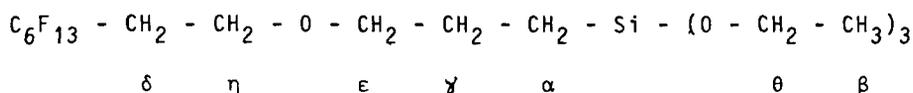
En RMN du  $^1\text{H}$ , l'allure du spectre est identique à celle du composé dichloré ; on observe cependant un blindage des deux  $\text{CH}_3$  sur le Si (de 0,75 à 0,4 ppm), du  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du Si (de 1,2 à 0,8 ppm) et, dans une plus faible mesure, du  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du Si (de 1,75 à 1,70 ppm).

Enfin, nous avons préparé un agent de réticulation, c'est-à-dire trifonctionnel, selon la réaction suivante :



Le produit de la réaction est distillé (80°C sous  $10^{-2}$  torrs) avec un rendement de 65 %.

En RMN du  $^1\text{H}$ , on observe les signaux suivants :



Position du proton	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\eta$	$\theta$
Allure du signal	multiplet	triplet $J = 7$	multiplet	triplet détriplé $J = 18$ $J = 7$	triplet $J = 6,5$	triplet $J = 6,5$	quadruplet $J = 7$
Intensité du signal	2 H	9 H	2 H	2 H	2 H	2 H	6 H
Déplacement chimique (ppm)	0,63	1,2	1,67	2,38	3,4	3,67	3,8

## PARTIE EXPERIMENTALE

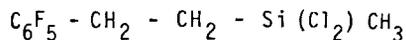
Les spectres I.R. ont été déterminés avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER 398. La position des bandes est donnée en  $\text{cm}^{-1}$  avec une incertitude de  $\pm 2,5\text{cm}^{-1}$ .

Les lettres F, M et f signifient respectivement : intensité forte, moyenne et faible.

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  ont été obtenus avec un appareil BRUKER WH 360 MHz en utilisant le TMS comme référence interne.

Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil BRUKER W.P.80, dans le  $\text{CDCl}_3$  (référence interne TMS).

Préparation du produit 1



Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, lequel est muni d'un ballon qui sert de vase à expansion, on met :

6 g de pentafluorostyrène (0,0309 mole),

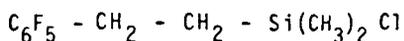
5 ml d'hexane, 20  $\mu\text{l}$  d'acide hexachloroplatinique.

A l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute 5 ml d'hexane et 4 g de méthyldichlorosilane (0,0348 mole). La réaction est maintenue à  $60^\circ\text{C}$  pendant 18 heures.

Après évaporation du solvant, le produit est distillé ; on obtient 6,6 g d'un produit dont le point d'ébullition est  $80^\circ\text{C}$  sous 1,5 Torr avec un rendement de 70 %.

Les spectres RMN du proton et du  $^{13}\text{C}$  sont décrits dans le texte, le solvant est  $\text{CDCl}_3$ .

I.R. (KBr) 2940 M, 2890 M, 2630 f, 2410 f, 1700 M, 1490 F, 1400 M, 1325 M, 1295 M, 1260 F, 1180 F, 1150 F, Bande large entre 1120 et 1020 F, 980 F, 950 F, 900 F, 800 F, 700 f, 600 M, 535 M, 480 f 450 f.

Préparation du produit 2

Dans le même dispositif que précédemment, on met :  
 40 g de pentafluorostyrène (0,206 mole), 10 ml d'hexane,  
 100  $\mu$ l d'acide hexachloroplatinique

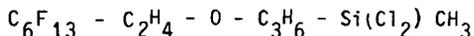
A l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute 20 g du diméthylchlorosilane et 10 ml d'hexane.

La réaction est maintenue à 80°C pendant 6 heures ; après évaporation du solvant, le produit est distillé. On obtient 45 g d'un produit dont le point d'ébullition est de 52-54°C à 0,1 torrs avec un rendement de 76 %.

La RMN du proton ( $\text{CDCl}_3$ ) est décrite dans la partie théorique.

La RMN du  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) présente un pic à 0,98 ppm (les 2  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  du silicium), un autre pic à 16,16 ppm (le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du Si) et un troisième pic à 19,10 ppm (le  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du Si). On observe aussi les carbones du cycle entre 152 ppm et 114 ppm .

I.R. (KBr) 2940 M, 2890 f, 1650 f, 1490 F, 1410 f, 1340 M, 1290 M, 1250 F, 1180 M, 1150 M, 1110 F, bande large entre 1070 et 1040 F, 980 F, 950 F, 900 F, 840 F, 790 F, 700 f, 600 f, 450 f.

Préparation du produit 3

Dans un ballon de 100 ml et dans les mêmes conditions que précédemment, on met :

15 g d'allylperfluoroalkyl éther (0,03713 mole),

5 ml d'hexane, 50  $\mu$ l d'acide hexachloroplatinique.

A l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute goutte à goutte 5 ml d'hexane et 4,27 g de méthylchlorosilane.

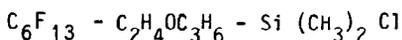
On maintient la réaction à 70°C pendant 18 heures ; on évapore le solvant et on distille le produit à 70-71°C sous 0,03 torrs ; on obtient 13,8 g de produit (rendement : 69 %).

Le spectre RMN du proton est pris dans le  $\text{CDCl}_3$  et est décrit dans le texte.

La pureté, donnée par chromatographie en phase vapeur, est de 96 %.

I.R. (KBr) 2930 M, 2870 M, 1400 f, 1350 M, 1240 F, 1180 F, 1135 F, 1010 F, 980 M, 830 M, 800 F, 740 M, 725 M, 700 M, 690 M, 645 M, 625 f, 600 f, 560 f, 520 M.

#### Préparation du produit 4



En utilisant le même dispositif, on met dans un ballon de 250 ml :

60 g d'allylperfluoroalkyl éther, 10 ml d'hexane,

180  $\mu$ l d'acide hexachloroplatinique.

A l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute 10 ml d'hexane et 14,1 g de diméthylchlorosilane. On maintient la réaction à 70°C pendant 3 heures : on évapore ensuite le solvant et on distille. Le produit passe à 76°C-77°C sous 0,03 torrs et on obtient 51 g (rendement 69 %)

RMN du  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :

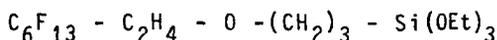
Un singulet à 0,39 ppm pour les deux  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  du silicium (6H)  
 Cinq bandes à 0,84 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du silicium (2H)  
 Un multiplet à 1,7 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du silicium (2H)  
 Un triplet détriplé à 2,38 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du fluor  
 Un doublet détriplé, l'un à 3,42 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'oxygène (2H) et l'autre à 3,65 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'oxygène côté fluor (2H).

RMN du  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) présente les pics suivants :

Un pic à 1,25 ppm pour le  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  du silicium  
 Un pic à 15,28 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du silicium  
 Un pic à 23,36 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du silicium  
 Un triplet à 31,77 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du silicium  $J = 21,61$  Hz  
 Un pic à 62,83 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du  $\text{CF}_2$   
 Un pic à 73,25 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'oxygène.

I.R. (KBr) 2940 M, 2860 M, 1410 f, 1360 f, 1230 F, 1190 F, 1140 F, 1060 M, 840 M, 810 M, 795 M, 780 f, 740 f, 730 f, 705 M, 695 M, 650 M, 650 M, 503 f.

#### Préparation du produit 5



Dans un ballon de 100 ml et dans les mêmes conditions que précédemment, on met :

15 g d'allylétherfluoré, soit 0,03713 mole,

7 ml d'hexane, 20  $\mu\text{l}$  d'acide hexachloroplatinique.

A l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute goutte à goutte 5 ml d'hexane et 6,2 g de triéthoxysilane, soit 0,0377 mole.

On maintient le mélange réactionnel à 60°C pendant 5 heures ; on évapore le solvant et on distille le produit à 79-80°C sous 0,01 torrs; on obtient 14 g (rendement 66 %).

Le spectre RMN du proton est pris dans le  $\text{CDCl}_3$  et est décrit dans le texte.

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) présente 7 pics : 73,42 ppm ( $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$ ); 62,66 ppm triplet  $J=4,4\text{Hz}$  ( $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$ ); 58,35 ppm ( $\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ ); 31,71 ppm triplet  $J=22\text{Hz}$  ( $-\text{CF}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 23,03 ppm ( $-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{Si}$ ); 18,12 ppm ( $-\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ ); 6,55 ppm ( $-\underline{\text{CH}_2}-\text{Si}$ ).

I.R. (KBr) 2980 F, 2920 M, 2880 M, 1390 f, 1360 f, 1240 F, 1205 F, 1195 F, 1175 F, 1140 F, 1100 F, 1080 F, 950 M, 810 f, 795 f, 745 f, 705 f, 695 f.

## CONCLUSION

Nous avons préparé deux nouvelles séries de silanes fluorés par hydrosilylation du pentafluorostyrène et d'allyléthers à chaîne  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ . Dans les deux cas, on n'a observé que la mono-addition des hydrogénosilanes sur les monomères. De plus, on a préparé des silanes comportant un, deux ou trois groupements hydrolysables, ce qui donne une gamme intéressante de silanes fluorés utilisables dans la préparation aussi bien de silicones fluorés liquides que d'élastomères ou de résines. Ces nouvelles molécules permettent, en outre, d'introduire, dans les silicones, des groupements aromatiques perfluorés ou bien des groupements aliphatiques à longue chaîne perfluorés.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Boutevin, Y. Piétrasant, Prog. Org. Coat., 13 (1985) 297.
- 2 Chin Long, Brevet Français (Dow Corning) N° 2 026 446 du 16.12.1969 (6 943 557)
- 3 Tse Cheng Wu U. Brevet Français (General Electric Company), N° 1 461 933 du 27.12.1965 (43831).
- 4 G.A. Grindahl, Brevet Français (Dow Corning) N° 2 035 608 du 18.02.1970 (7005800)
- 5 J.P. Critchley, V.C.R. McLoughlin, J. Thrower et I.M. White, Br. Polym. J. 2 (1970) 288.
- 6 V.C.R. McLoughlin, P.A. Grattan, Gt. Brit, Roy. Aircr. Estb, Techn. Rep. 1971, Tr 7122430P
- 7 W.J. Patterson et D.E. Morris, J. of Polym. Sci., AL, 10, (1972) 169.

- 8 Brevet Russe, N° 267 910 (1970)
- 9 L.A.Loree et E.D.Brown, Brevet Français (Dow Corning) N° 2 035 607 du 18.02.1970 (7005799).
- 10 O.R.Pierce et J.R.Greenwald, U.S. Patent (Dow Corning), N° 3 627 801 du 27.08.1970.
- 11 A.G.Pittman, U.S. Patent, N° 3 331 813 du 18.07.1967.
- 12 D.A.Rauch et W.C.Behnke, U.S. Patent, N° 3 529 009 du 15.09.1970.
- 13 A.G.Pittman, E.L.Cerrito et W.L.Wasley, U.S. Patent, N° 3 422 131 du 14.01.69
- 14 A.G.Pittman, E.L.Cerrito et W.L.Wasley, U.S. Patent, N° 3 528 850 du 15.9.1970.
- 15 D.Boerner, G.Koernerr et G.Rossmly, Ger. Offen, N° 2.062.816 du 21.12.1970.
- 16 F.Meiller, Brevet Français (Pechiney St Gobain), N° 2 097 406 du 06.07.1970.
- 17 J.Jack, T.A.Robinson, Patent Specification, N° 1 140 072 du 08.12.1967.
- 18 Tse Cheng Wu, U.S. Patent (General Electric Company) N° 3 470 130 du 30.09.1969.
- 19 Brevet Français (I.C.I.), N° 1 558 734 du 15.03.1968.
- 20 J.R.Larry, U.S. Patent (Dupont de Nemours et Compagny) N° 2 073 966 du 17.12.1970
- 21 R.N.Haszeldine et E.Tipping, Brevet Français, N° 2 067 255 du 13.11.1970 (70 40 79)
- 22 J.H.Atherton, Patent Specification (I.C.I.) N° 1 418 465 du 09 03 1973.
- 23 H.C.Flelding, U.K. Patent (I.C.I.), N° 2 017 774 du 18.12.1978.
- 24 F.Meiller, Brevet Français (Rhône Progil), N° 2 182 692 du 04.05.1972 (72 158 51)
- 25 S.Boileau, B. Boutevin et Y.Piétrasanta, Brevet Français (Atochem), N° 84 09 622 du 20.06.1984.