

Received: October 24, 1986; accepted: March 27, 1987

SYNTHESES DE TENSIOACTIFS F-ALKYLES NON IONIQUES MONODISPERSES

"
F.SZONYI et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice, Parc
Valrose, 06034 NICE CEDEX (France)

RESUME

La synthèse de tensioactifs non ioniques fluorés définis est difficile, longue et coûteuse. Nous avons mis au point une nouvelle stratégie de synthèse industrialisable, facile à mettre en oeuvre à partir de produits disponibles commercialement, nous permettant d'accéder avec de bons rendements à des séries homogènes de tensioactifs non ioniques F-alkylés biséquencés parfaitement définis et purs.

SUMMARY

Synthesis of monodisperse fluorinated nonionic surface-active agents is usually difficult, long and expensive. We found a new synthetic strategy easy to work up from commercially available products which allows us to obtain, with good yields, homogeneous series of pure and monodisperse bisequenced nonionic perfluoroalkyl surfactants.

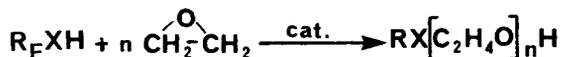
INTRODUCTION

Les tensioactifs fluorés sont actuellement considérés comme les plus performants et depuis quelques années ils ont trouvé des applications dans des domaines aussi variés que les matières plastiques, les vernis et les peintures, la médecine et l'industrie pharmaceutique, les produits d'entretien, la lutte anti-incendie.

La plupart des produits commerciaux sont polydispersés et constituent des mélanges complexes. Certaines propriétés des émulsions ou des micro-émulsions, la définition de leurs paramètres thermodynamiques, nécessitent l'utilisation de tensioactifs monodispersés.

Souhaitant obtenir des microémulsions d'huiles fluorées sans l'utilisation de cotensioactifs, nous avons tenté de synthétiser des tensioactifs F-alkylés non ioniques, dont la partie hydrophile polyéthoxylée soit modulable [1] .

La synthèse des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés utilise classiquement la réaction de condensation de l'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile [2-4] :



Mais la réaction conduit à un mélange d'homologues à degré d'oxyéthylation variable offrant une répartition moléculaire de type GAUSSIEN; le nombre n n'est pas défini et correspond toujours à une valeur moyenne [5] . Les produits monodispersés (lorsque n est un nombre entier défini), peuvent être ensuite obtenus par distillation (mais les rendements ne sont alors que de 20 à 30%) [6] , ou par chromatographie (méthode difficile à mettre en oeuvre à l'échelle industrielle). Pour des valeurs de n supérieures à 5, les séparations sont difficilement réalisables.

La synthèse des éthers de WILLIAMSON conduit à des composés monodispersés mais les rendements sont loin d'être excellents (25 à 50%) [7] .

Deux synthèses élégantes basées sur l'activation sélective des polyéthylène glycols doivent être mentionnées :

- La première nécessite trois étapes [8,9] :

- . Formation du chlorure du monosel d'oxyphosphonium par réaction de la trisdiméthylaminophosphine sur un polyéthylène glycol* .
- . Substitution de l'anion chlorure par un autre anion pour obtenir un monosel stable à une température supérieure à 0°C.
- . Substitution nucléophile à l'aide d'un alcoolate sur le monosel précédemment formé.

Ces trois étapes sont représentées sur le schéma I.

* Il est nécessaire d'utiliser un milieu dans lequel le polyéthylène glycol est soluble, où le monosel formé précipite et où il est relativement stable.

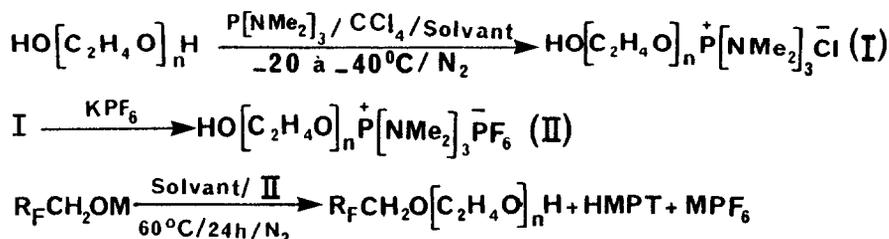


Schéma I

Cette méthode conduit à des produits parfaitement définis. Cependant les conditions d'obtention du sel d'oxyphosphonium sont délicates car celui-ci est peu stable (température de -20 à -40°C), les produits de départ sont chers (ce qui rend la réaction difficilement utilisable au niveau industriel), les rendements maxima sont peu élevés (30 à 40%) et les séparations délicates. De plus cette synthèse est tributaire des polyéthylène glycols de départ parfaitement définis qui sont peu nombreux.

- la seconde [10,11] qui répond à cette dernière objection est une activation sélective des glycols plus élaborée. Elle consiste à protéger sélectivement l'une des extrémités d'un polyéthylène glycol par le chlorure de benzyle ou le chlorure de trityle, à activer l'autre extrémité par chloration. La nouvelle entité obtenue peut conduire soit à des polyéthylène glycols monobloqués définis plus longs, soit à des tensioactifs monodispersés.

Les différentes étapes de ce procédé sont représentées sur le schéma II.

Cette méthode donne de très bons résultats au niveau des amides polyéthoxylés (60 à 80% de rendement); en ce qui concerne les polyéthylène glycols longs monobenzylés, les rendements sont bons (60%), par contre, ceux des éthers polyéthoxylés sont faibles (15 à 30%). Par ailleurs les composés intermédiaires sont d'un accès relativement difficile car les composés monobloqués doivent être séparés et purifiés par chromatographie.

La stratégie de synthèse que nous proposons repose sur les critères suivants :

- Nécessité de travailler sur des produits de départ disponibles industriellement.

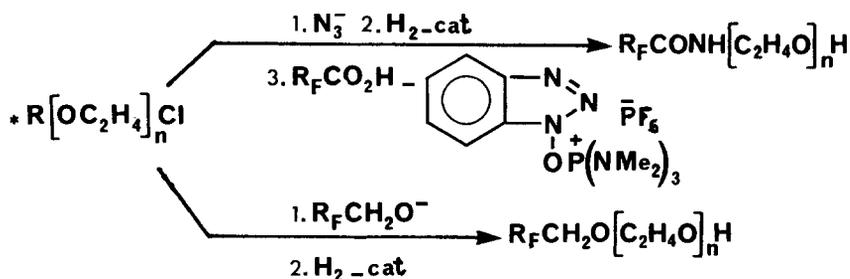
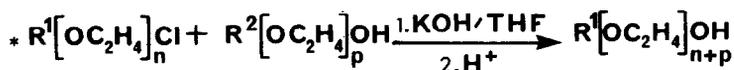
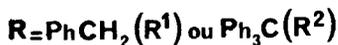


Schéma II

- Recherche de voies de synthèse univoques, faciles à mettre en oeuvre et conduisant à de bons rendements.

- Préparation de produits parfaitement définis et purs appartenant à des séries homogènes, afin de permettre de régler les paramètres nécessaires à l'obtention d'un système dispersé stable dans des conditions données (microémulsion à large domaine de stabilité tant au niveau des compositions que des températures).

Les voies de synthèse que nous avons examinées sont rassemblées dans le schéma III.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les faibles rendements obtenus avec les alcoolates fluorés dans la synthèse des éthers de WILLIAMSON nous ont amenés à chercher un précurseur de nucléophile stable différent.

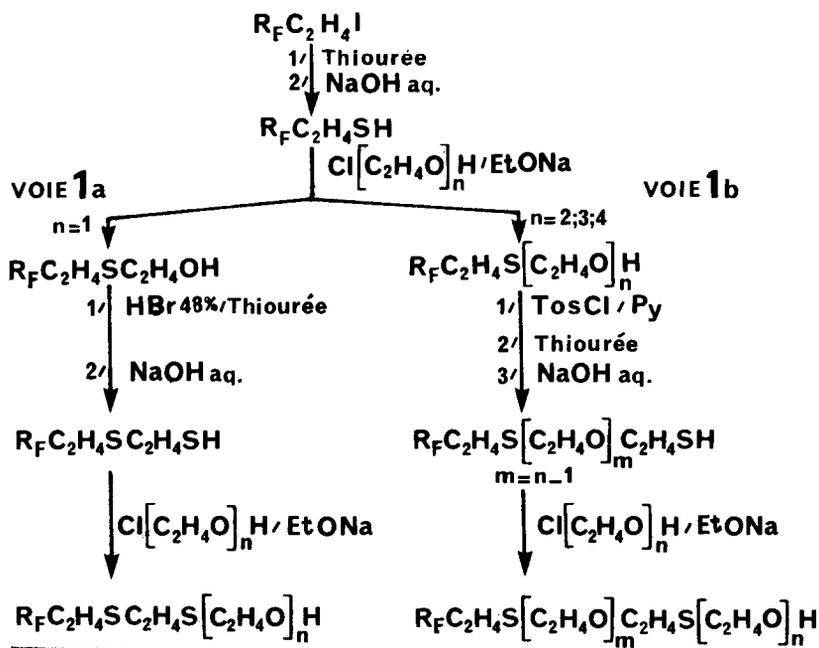


Schéma III

Nous avons choisi les F-alkyl-2 éthane thiols, car ils peuvent être obtenus très facilement à partir des iodures de F-alkyl-2 éthane avec de très bons rendements (80-90%) [12], et ils donnent naissance, en milieu basique à d'excellents nucléophiles [13,14].

Nous avons choisi comme électrophiles des polyéthylène glycols monochlorés obtenus par polycondensation de l'oxyde d'éthylène sur le chloro-éthanol [15]. Les monochlorhydrines que nous avons choisies ont un nombre maximum de motifs éthoxylés égal à 4*.

Synthèse de sulfures polyéthoxylés à partir des F-alkyl-2 éthane thiols
(Schéma III, voies 1a et 1b).

La réaction mise en oeuvre est la substitution nucléophile des monochlorhydrines par les F-alkyl-2 éthane thiols en milieu EtONa/EtOH. Les points d'ébullition et les rendements sont reportés dans le Tableau I.

* Ce sont les seules chlorhydrines monodispersées commercialisées, présentant un haut niveau de pureté.

TABLEAU I

N°	$R_F C_2H_4S [C_2H_4O]_n H$	$E_b^\circ C/mm$	Rt %
1	C_2F_5 n= 1	85_90/20	80
2	" 2	80_85/1,4	82
3	" 3	110/1,4	80_83
4	" 4	X	78
5	C_4F_9 1	70/1,3	86
6	" 2	105_110/1,45	79
7	" 3	125/1,2	75
8	" 4	X	81
9	C_6F_{13} 1	110_115/20	85
10	" 2	118_120/1,3	81
11	" 3	137_139/0,7	86
12	" 4	173_179/0,9	70

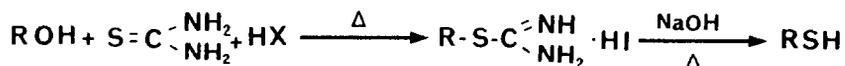
Cette méthode donne de bons résultats (les rendements sont de l'ordre de 80% en produit récupéré). Toutefois, elle trouve ses limites dans la disponibilité de monochlorhydrines définies présentant un plus grand nombre de motifs éthoxylés.

Afin d'allonger la partie hydrophile des composés obtenus sans utiliser la réaction de WILLIAMSON, il nous a semblé intéressant de substituer la fonction alcool terminale de ces composés par une fonction thiol qui est susceptible de réagir ultérieurement sur les monochlorhydrines.

Synthèse de thiols à partir des (F-alkyl-2 éthylthio) polyoxyéthylènes correspondants).

- Cas des (F-alkyl-2 éthylthio)éthanol (Schéma III, voie 1a) :

Nous avons utilisé la méthode de FRANCK et SMITH [16] que l'on peut schématiser selon :



Elle donne de meilleurs résultats en utilisant HBr plutôt qu'HCl.

L'application de cette réaction conduit aux (F-alkyl-2 éthylothio) éthane thiols avec des rendements de 75 à 80% et présente l'avantage de s'effectuer pratiquement en une seule étape.

TABLEAU II

N°	R _F C ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ SH	Eb°C/mm Hg	R ^t %
13	C ₂ F ₅	65_70/20	75
14	C ₄ F ₉	103/20	80
15	C ₆ F ₁₃	125_127/18	79

- Cas des (F-alkyl-2 éthylothio) polyoxyéthylènes (Schéma III, voie 1b) :

Dans ce cas (nombre de motifs éthoxylés égal à 2,3 ou 4), la méthode de FRANCK et SMITH ne conduit qu'à des traces du produit attendu. Ceci est dû à la dégradation de la chaîne polyéthoxylée en milieu acide fort.

Nous avons donc dû changer de méthode et choisir une synthèse plus longue en 3 étapes :

- . Formation du tosylate en milieu pyridine (94 à 98% de rendement).
- . Déplacement du tosylate par la thiourée.
- . Hydrolyse du sel de thiuronium en milieu basique.

Les rendements globaux sont compris entre 70 et 86%. Ils sont consignés dans le Tableau III.

Synthèses de tensioactifs possédant deux atomes de soufre (Schéma III, voies 1a et 1b).

Les nouveaux thiols que nous avons obtenus, sont de trois types :

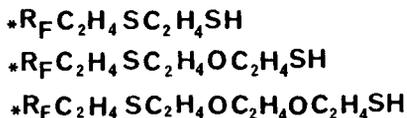
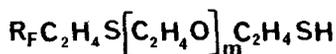


TABLEAU III

N°	$R_F C_2 H_4 S [C_2 H_4 O]_m C_2 H_4 SH$	Eb°C/mm Hg	Rt %
16	$C_2 F_5$ m = 1	102-106/1,4	75-80
17	$C_2 F_5$ 2	120-123/1,6	76
18	$C_4 F_9$ 1	90-95/1,4	77
19	$C_4 F_9$ 2	124-126/1,4	71
20	$C_6 F_{13}$ 1	155-156/18	70
21	$C_6 F_{13}$ 2	124-125/0,5	86

Nous leur avons affecté la formule générale suivante :

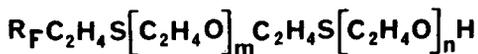


Lorsque $m = 0$, les composés sont obtenus par la méthode de FRANCK et SMITH.

Lorsque $0 < m \leq 2$, les composés sont obtenus par la méthode au tosylate précédemment décrite.

Nous disposons donc de trois précurseurs différents, nous permettant d'accéder à des composés à chaîne hydrophile plus longue et bien définie. Nous les avons fait réagir avec des monochlorhydrines monodispersées dans des conditions analogues aux précédentes, à l'exception de la température (Cf. partie expérimentale).

Nous avons été conduits à des composés de formule générale :



avec : . $m = 0$ pour les composés issus des thiols obtenus par la méthode de FRANCK et SMITH.

. $0 < m \leq 2$ pour les composés issus des thiols obtenus par la méthode au tosylate.

. $n = 1; 2; 3; 4$ étant le nombre de motifs éthoxylés de la monochlorhydrine monodispersée employée.

Les rendements obtenus sont bons et diffèrent légèrement selon la nature du thiol utilisé :

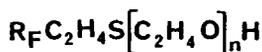
. pour $m = 1$ et 2 , le rendement est de 75 à 80%.

. pour $m = 0$, le rendement est de 80 à 95%.

L'ensemble des résultats est consigné dans les Tableaux IV et V.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des composés 1 à 12



Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, refroidi dans un bain d'eau froide, on place 0,011 mole de sodium. On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote, par l'ampoule à brome 10 à 12ml d'alcool éthylique absolu.

Lorsque tout le sodium est dissous dans l'alcool, on retire le bain d'eau et on ajoute goutte à goutte 0,01 mole de F-alkyl-2 éthane thiol pendant 5 minutes.

L'addition terminée, on ajoute goutte à goutte 0,01 mole de chlorhydrine pendant 5 minutes.

On chauffe à 60-70°C pendant 3 heures environ.

On ajoute de l'eau pour détruire l'éthylate de sodium en excès et dissoudre le chlorure de sodium formé. On extrait au Forane 113; on sèche sur sulfate de sodium. Après filtration, on évapore le solvant et on distille sous pression réduite.

Tous les composés ont été identifiés par RMN¹H et ¹⁹F, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

Nous donnons à titre d'exemples, les résultats obtenus pour le produit

6 :

TABLEAU IV

N°	$R_F C_2H_4S[C_2H_4O]_m C_2H_4S[C_2H_4O]_n H$	Eb°C/mm Hg	Rt %
22	m=0 C ₂ F ₅ n=1	80-105/2,1	82
23	0 " 2	140/1,5	68
24	0 " 3	x	76
25	0 " 4	x	66
26	0 C ₄ F ₉ 1	x	96
27	0 " 2	x	92
28	0 " 3	x	96
29	0 " 4	x	x
30	0 C ₆ F ₁₃ 1	x	90
31	0 " 2	x	78
32	0 " 3	160-162/0,2	75
33	0 " 4	x	71
34	1 C ₂ F ₅ 1	x	75
35	1 " 2	x	71
36	1 " 3	x	77
37	1 " 4	x	80
38	1 C ₄ F ₉ 1	x	73
39	1 " 2	x	76

RMN¹H (CCl₄/TMS) : δ 2,3ppm, 3H, R_FCH₂ et OH; δ 2,8ppm, 4H, CH₂SCH₂; δ 3,8ppm, 6H, CH₂OCH₂CH₂ -

RMN¹⁹F (CCl₄/CFCl₃) : δ -81,4ppm, 3F, CF₃; δ -126,6ppm, 2F, CF₂ω; δ -124,6ppm, 2F, CF₂β; δ -114,8ppm, 2F, CF₂α -

TABLEAU V

N°	$R_F C_2H_4S [C_2H_4O]_m C_2H_4S [C_2H_4O]_n H$	$Eb^\circ C/mm Hg$	Rt %
40	$m=1 \quad C_4F_9 \quad n=3$	x	80
41	1 // 4	x	80
42	1 C_6F_{13} 1	x	85
43	1 // 2	157-158/0,12	80
44	1 // 3	191-192/0,3	74
45	1 // 4	x	85
46	2 C_2F_5 1	x	x
47	2 // 2	x	82
48	2 // 3	x	80
49	2 // 4	x	79
50	2 C_4F_9 1	x	77
51	2 // 2	x	76
52	2 // 3	x	73
53	2 // 4	x	x
54	2 C_6F_{13} 1	165-170/10,6	78
55	2 // 2	x	90
56	2 // 3	x	75
57	2 // 4	x	76

S.M. (nombre de masse, formule) : 45 $C_2H_4OH^{\uparrow+}$; 61 $OC_2H_4OH^{\uparrow+}$; 278 $C_4F_9CH_2CH=$
 $S^{\uparrow+}$; 279 $C_4F_9C_2H_4^{\uparrow+}$; 293 $C_4F_9C_2H_4^{\uparrow+} = CH_2$;
 306 $C_4F_9C_2H_3SC_2H_4^{\uparrow+}$; 307 $C_4F_9C_2H_4SC_2H_4^{\uparrow+}$;
 350 M-18 $^{\uparrow+}$ -

Microanalyse : calc. C 32,61%; F 46,46%; S 8,70%; H 3,53%

tr. C 32,81%; F 46,34%; S 8,85%; H 3,31%

Préparation des composés 13 à 15

$R_F C_2 H_4 S C_2 H_4 S H$

Dans un ballon rodé de 500ml, sous atmosphère d'azote, équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on place :
 0,025 mole de (F-alkyl-2 éthylthio)éthanol (composés 1,5 ou 9)
 0,025 mole de thiourée
 0,075 mole d'acide bromhydrique à 48%
 Le mélange est chauffé sous agitation pendant 18 à 20 heures à 100°C. On laisse refroidir; on ajoute alors par l'ampoule à brome une solution de 0,075 mole de soude caustique dans 300ml d'eau, puis on porte à nouveau à reflux pendant 2 heures. On refroidit, on acidifie le milieu avec de l'acide chlorhydrique dilué. On extrait au Forane 113, on sèche sur sulfate de sodium; après filtration, on évapore le solvant, puis on distille sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemples, les résultats analytiques obtenus pour le produit 13 :

RMN¹H (CCl₄/TMS) : δ 1,59ppm, 1H, SH; δ 2,24ppm, 2H, R_FCH₂; δ 2,74ppm; 6H, CH₂SCH₂CH₂S -

RMN¹⁹F (CCl₄/CFCl₃) : δ -86,0ppm, 3F, CF₃; δ -118,8ppm, 2F, CF₂α -

S.M. (nombre de masse, formule) : 93 SC₂H₄SH; 107 CH₂SC₂H₄SH; 178 C₂F₅CH₂CH= S⁻¹⁺; 193 C₂F₅C₂H₄S=CH₂; 206 M-H₂S⁻¹⁺; 207 M-SH⁻¹⁺; 242 M + 2⁻¹⁺; 240 M^{+ -}

Microanalyse : Calc. C 29,99%; F 39,54%; S 26,69%; C 3,78%;

Tr. C 29,71%; F 39,69%; S 27,01%; C 3,49%;

Préparation des composés 16 à 21

$R_F C_2 H_4 S [C_2 H_4 O]_m C_2 H_4 S H$

- Préparation du tosylate :

Dans un ballon, on place :

0,5 mole de (F-alkyl-2 éthylthio) polyoxyéthylène (composés 1 à 12 exceptés les composés 1,5 et 9)

2 moles de pyridine

Le ballon est immergé dans un bain d'eau suffisamment froid pour garder une température inférieure à 10°C. On ajoute alors petit à petit 0,6 mole de chlorure de paratoluène sulfonyle en 20 à 30 minutes, de telle façon que la température reste inférieure ou égale à 20°C. Le mélange est alors agité 4 heures à cette température. On ajoute alors 300ml d'acide chlorhydrique (d=1,19) préalablement dilué dans 3 litres d'eau glacée. On extrait au Forane 113, on sèche sur sulfate de sodium, on évapore. Le rendement est quantitatif, le produit obtenu est une huile assez visqueuse que l'on utilise telle quelle dans la suite de la synthèse.

- Préparation du thiol :

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on place :

0,0188 mole de tosylate

0,0282 mole de thiourée

30ml d'éthanol absolu

Le mélange est chauffé sous agitation pendant 18 à 20 heures à 80°C. On laisse refroidir, puis on chasse l'éthanol. Dans le même ballon, on verse en une seule fois 15ml d'eau, puis on chauffe à 70°C, sous agitation, sous atmosphère d'azote. On ajoute alors par l'ampoule à brome 1,05g de soude caustique, préalablement dissoute dans 15ml d'eau. On maintient l'agitation et la température à 70°C pendant 2 heures. On laisse refroidir un peu, on acidifie le milieu avec de l'acide chlorhydrique dilué. On extrait au Forane 113, on sèche sur sulfate de sodium, on distille*.

Nous donnons à titre d'exemples, les résultats analytiques obtenus pour le produit 21 :

RMN¹H (CCl₄/TMS) : δ 1,4ppm, 1H, SH; δ 2,96ppm, 8H, R_FCH₂CH₂SCH₂ et OCH₂CH₂SH ; δ 3,5ppm, 8H, CH₂OCH₂CH₂OCH₂ -
 RMN¹⁹F (CCl₄/CFC13) : δ -81,5ppm, 3F, CF₃; δ -126,7ppm, 2F, CF₂ω;
 δ -123,7ppm, 2F, (CF₂)_{nγ}; δ -122,4ppm, 2F, CF₂β;
 δ -114,9ppm, 2F, CF₂α -

* Le thiol obtenu après distillation contient 5 à 6% d'alcool de départ, inséparable par distillation. Cela n'est pas gênant pour la suite de la synthèse, dans la mesure où le produit final peut être distillé. Dans le cas où la distillation n'est pas possible, il faut alors filtrer le thiol obtenu sur colonne courte de SiO₂ avec CHCl₃ comme éluant.

S.M. (nombre de masse, formule) : 75 $\text{CH}_2=\overset{\dagger}{\text{C}}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; 77, $\text{OC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{S}}\text{H}$; 91 $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{S}}\text{H}$;
 407 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{H}}^+$; 528 M^+ -

Microanalyse : Calc. C 31,82%; F 46,74%; S 12,14%; H 3,24%

Tr. C 31,45%; F 46,62%; S 11,92%; H 3,65%

Préparation des composés 22 à 57



Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, refroidi dans un bain d'eau froide, on place 0,011 mole de sodium.

On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote, par l'ampoule à brome 10 à 12ml d'alcool éthylique absolu. Lorsque tout le sodium est consommé, on retire le bain d'eau et on ajoute goutte à goutte 0,01 mole d'un des thiols préparés précédemment pendant 5 minutes. On chauffe à 70-80°C pendant trois heures environ. On ajoute de l'eau, pour détruire l'éthylate de sodium en excès et dissoudre le chlorure de sodium formé. On extrait au Forane 113, on sèche sur sulfate de sodium. Après filtration, on évapore le solvant, on distille ou on filtre sur SiO_2 .

Si l'on choisit la filtration comme mode de purification, celle-ci s'effectue en deux temps :

- Avec CHCl_3 comme premier éluant, le thiol n'ayant pas réagi ainsi que les impuretés migrent.
- Avec MeOH comme second éluant, on récupère le produit attendu.

Nous donnons à titre d'exemples les résultats analytiques obtenus pour le produit 55 :

RMN^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) : δ -81,5ppm, 3F, CF_3 ; δ -126,7ppm, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$; δ -123,7ppm, 2F, $(\text{CF}_2)_{n\gamma}$; δ -122,4ppm, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$; δ -114,9ppm, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$ -

S.M. (nombre de masse formule) : 105 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}^{\dagger+}$; 393 $\text{C}_6\text{F}_{19}\text{C}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{S}} = \text{CH}_2$;
 407 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{H}}^+$; 555 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\overset{\dagger}{\text{H}}^+$;
 572 M^+ -

Microanalyse : Calc. C 33,58%; F 43,16%; S 11,21%; H 3,67%

Tr. C 33,49%; F 43,37%; S 11,17%; H 3,66%

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'IRCHA pour son aide matérielle et pour l'intérêt qu'il a porté tout au long de ce travail et la Société ATOCHEM qui nous a fourni gracieusement les iodures de F-alkyl-2 éthane.

REFERENCES

- 1 J.P.LAMPIN, A.CAMBON, F.SZONYI, J.J.DELPUECH, G.SERRATRICE, G.THIOLLET et L.LAFOSSE, Fr. Pat. 8 408 376 (29/05/84), EP 0 165 853 (28/05/85)
- 2 F.M.COWEN et R.K.MADISOU, US Pat. 2 723 999 (15/11/55)
- 3 R.TATEMATSU, S.OZAKI, S.NAGASE et K.INUKAI, Yakagaku,22 (1973)671
- 4 A.GREINER et M.HERBST, Z.Chem.,16(1976)229
- 5 P.CHABERT, L.FOULLETIER et A.LANTZ, Fr. Pat. 7 339 533 (07/11/1973)
- 6 R.TATEMATSU, S.OZAKI, S.NAGASE et K.INUKAI, Yakagaku,25(1976)287 et 29 (1980)23
- 7 J.M.SCHICK, 'Non Ionic Surfactants,' M.DEKKER N.Y.(1966)
- 8 G.SELVE et B.CASTRO, Tetrahedron,39(1983)1313
- 9 P.LEEMPOEL, C.SELVE, G.MATHIS, B.CASTRO et J.J.DELPUECH, Fr. Pat. 8 022 874 (24/10/80)
- 10 T.GARTISER, C.SELVE, L.MANSUY, A.ROBERT et J.J.DELPUECH, J.Chem.Research(S) (1984)292.
- 11 T.GARTISER, C.SELVE, L.MANSUY, A.ROBERT et J.J.DELPUECH, J.Chem.Research (M)(1984)2672
- 12 C.S.RONDESTVEDT Jr. and G.L.THAYER Jr., J.Org.Chem.42(1977)2680
- 13 S.Y.DIENG, Thèse de Doctorat, Université de Nice, (1981)
- 14 S.Y.DIENG, A.CAMBON, J.P.LAMPIN, Fr. Pat. 2 516 920 (25/11/81)
- 15 Y.ABE et S.WATANABE, Kogyo Kagaku Zasshi,64(1961)1192
- 16 R.L.FRANCK et P.V.SMITH, J.Am.Chem.Soc.,68(1946)2103.