

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES A CHAINE CHLOROFLUOREE. PARTIE II TELOMERISATION DE L'ALLYL ET DU VINYL PHOSPHONATE DE DIETHYLE

B. Boutevin^a; Yves Hervaud^a; Y. Pietrasanta^a

^a Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier 8, Montpellier Cedex, France

To cite this Article Boutevin, B. , Hervaud, Yves and Pietrasanta, Y.(1984) 'SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES A CHAINE CHLOROFLUOREE. PARTIE II TELOMERISATION DE L'ALLYL ET DU VINYL PHOSPHONATE DE DIETHYLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 20: 2, 189 – 196

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077628

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077628>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES À CHAÎNE CHLOROFLUOREE. PARTIE II TELOMERISATION DE L'ALLYL ET DU VINYL PHOSPHONATE DE DIETHYLE

B. BOUTEVIN, YVES HERVAUD et Y. PIETRASANTA

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier 8, rue Ecole Normale-34075 Montpellier Cedex, France*

(Received December 7, 1983; in final form January 30, 1984)

The synthesis of compounds containing both a phosphonic end group and a chlorofluorinated chain is achieved by means of a redox reaction using cuprous chloride as catalyst. By a redox catalysis system monoadducts are obtained. The taxogens involved are diethyl vinylphosphonate and diethyl allylphosphonate. The telogens are $\text{CF}_3\text{—CCl}_3$ and $\text{CCl}_3\text{—}(\text{CF}_2\text{—CFCl})_n\text{—Cl}$. The resulting products contain a C—P bond. Their structure has been determined by ^1H NMR. The hydrolysis of phosphonic esters is carried out with concentrated hydrochloric acid and leads to the corresponding acids and salts.

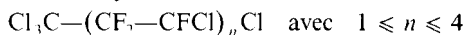
INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composés phosphoniques à chaînes chlorofluorées au moyen de réactions de phosphorylation des groupements halogénés situés en bout de chaîne.^{1,2} L'autre méthode envisageable pour obtenir de tels produits est basée sur la réaction de télomérisation. En effet, on peut télomériser un monomère par un télogène phosphoré tel que $\text{Cl}_3\text{C—P(O)Cl}_2$ ³ ou H—P(O)(OEt)_2 .⁴ Mais on peut également utiliser un monomère phosphoré, le télogène étant alors chlorofluoré. On rencontre peu d'exemples de ce type dans la littérature et, à notre connaissance, aucun avec des télogènes fluorés. Ainsi, en collaboration avec Raynal *et coll.*⁵⁻⁷ la télomérisation de monomères phosphoniques a été étudiée avec des télogènes chlorés. Dans ce mémoire, nous utilisons l'allyl et le vinylphosphonate de diéthyle comme monomères mais nous mettons en oeuvre des télogènes fluorés.

RESULTATS

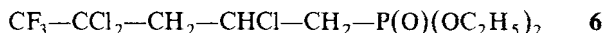
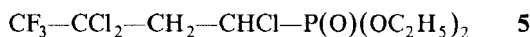
On utilise respectivement comme monomères, le vinylphosphonate de diéthyle **1** et l'allylphosphonate de diéthyle **2**.

Deux types de télogènes contenant du fluor sont utilisés ici. Tout d'abord, on emploie le trifluoro-1,1,1, trichloroéthane **3** qui a le mérite de permettre l'introduction d'un groupement trifluorométhyle en bout de chaîne,⁸ d'une part, et de servir d'étude modèle d'autre part. Ensuite, nous utilisons comme télogènes la série des télomères du chlorotrifluoroéthylène⁹ **4, n**



Enfin, la réaction est effectuée par catalyse redox. Notre objectif consistant à préparer des composés monophosphoniques, nous utilisons des sels de cuivre comme catalyseurs.¹⁰

Avec le trichloro 1,1,1-trifluoroéthane **3**, les oléfines **1** et **2** conduisent respectivement aux télomères **5** et **6** avec des rendements voisins de 70%.



La caractérisation des produits est réalisée essentiellement par la RMN du proton (Figure 1). Dans le cas du composé **5** on observe les signaux classiques du groupement $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ constitués par un triplet pour le méthyle et un quadruplet dédoublé par l'atome de phosphore, pour le méthylène. On observe également la structure fine du système ABX des trois autres protons ce qui est caractéristique de la monoaddition sur le monomère. Dans le cas du composé **6** on retrouve les mêmes signaux provenant du groupement phosphonique, néanmoins la partie X du système ABX est détriplée par le groupement méthylène situé en α du groupement phosphonique. Ce groupement $-\text{CH}_2-\text{P}$ donne, quant à lui, un doublet dédoublé par l'atome de phosphore ($J = 19 \text{ Hz}$).

Avec les télomères **4, n** ($n \leq 4$) et le monomère **2** nous avons obtenu les composés **7, n** $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; avec le composé **4, 1** et le monomère **1** nous avons obtenu le composé **8** $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Les rendements de ces réactions sont reportés dans le Tableau I. Ceux-ci diminuent faiblement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Cette bonne réactivité s'explique¹¹ par la présence d'un groupement $-\text{CF}_2-$, électroattracteur en α du CCl_3 .

La purification des télomères est réalisée par distillation sous vide du monomère et du télogène qui n'ont pas réagi. Par cette méthode, nous avons également isolé les premiers termes **1, 7** et **8**. Les homologues supérieurs ne sont pas distillés mais séparés sur colonne de silice.

En RMN du ^1H on note que les composés d'addition sur un monomère donné présentent rigoureusement le même spectre quelle que soit la valeur de n . A titre d'exemple nous donnons, sur la Figure 1, les spectres de l'allylphosphonate **2** et de ses composés de monoaddition avec les différents télogènes étudiés.

TRANSFORMATION CHIMIQUE DES TÉLOMÈRES PHOSPHONIQUES A CHAÎNE CHLOROFLUORÉE

L'hydrolyse des télomères **7, n** en solution dans le tétrachlorure de carbone par l'acide chlorhydrique concentré nous a permis d'obtenir les acides phosphoniques **9, n**. Ces acides sont extraits du milieu réactionnel à l'éther éthylique et purifiés par précipitation dans l'éther de pétrole. Leurs points de fusion sont répertoriés dans le Tableau II.

L'analyse élémentaire, les spectres IR et surtout la RMN du proton, confirment la structure des acides phosphoniques **9, n**.



9, n

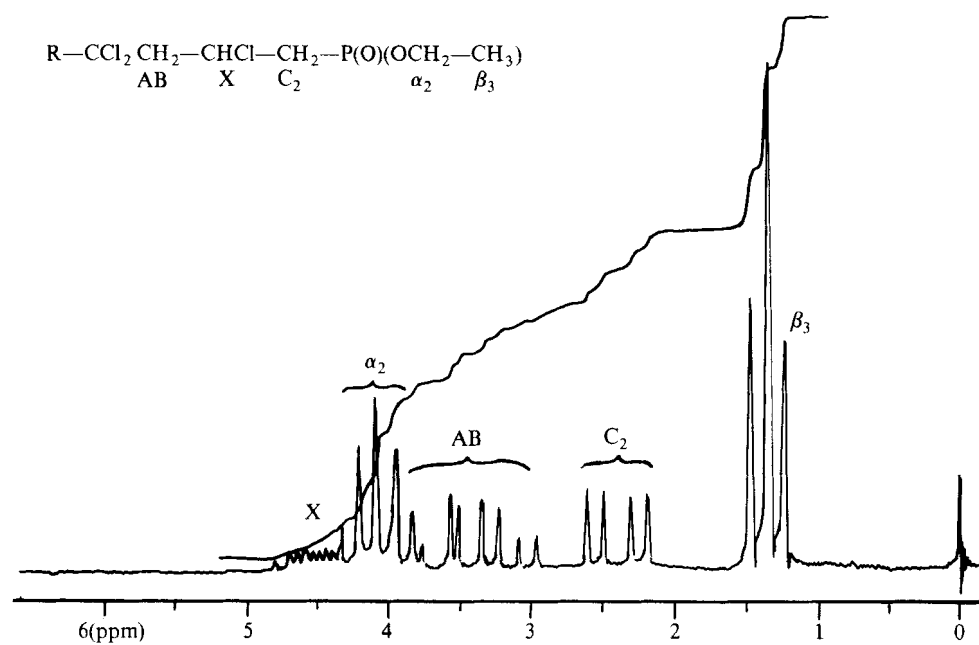
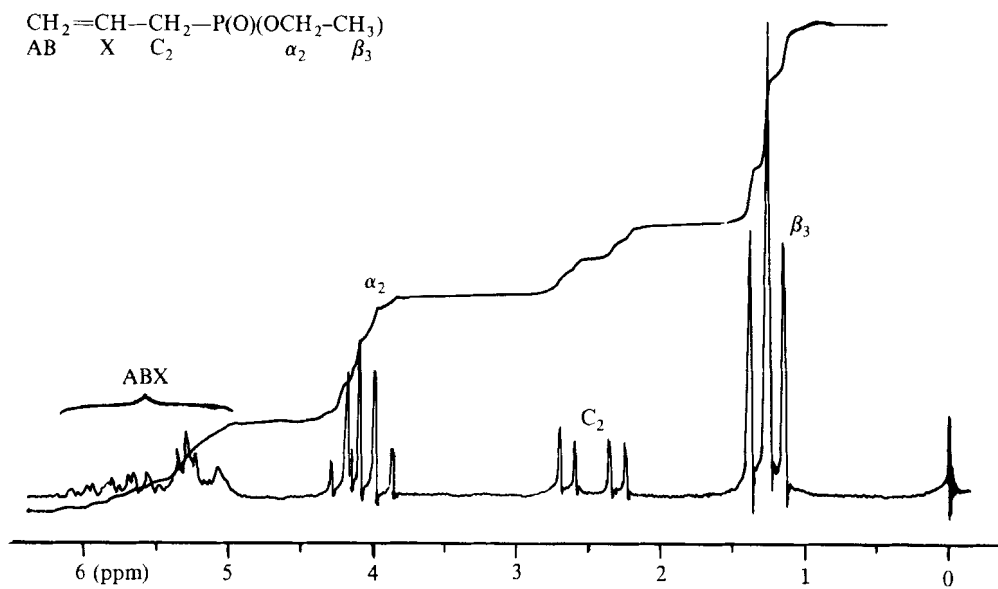
FIGURE 1 Spectres RMN du ¹H de l'allyl phosphonate et de ses dérivés.

TABLEAU I

Télomérisation des monomères phosphoniques avec les télomères du chlorotrifluoroéthylène (130°C, durée: 16 h), en présence de CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$

Télogène	4, 1	4, 2	4, 3	4, 4	4, 1
Monomère	2	2	2	2	1
Télomères	7, 1	7, 2	7, 3	7, 4	8
Rendement %	80	70	60	55	70

TABLEAU II

Points de fusion des acides phosphoniques 9, n

Acide	9, 1	9, 2	9, 3	9, 4
Fusion (°C)	114–115	136–137	146–149	150–152

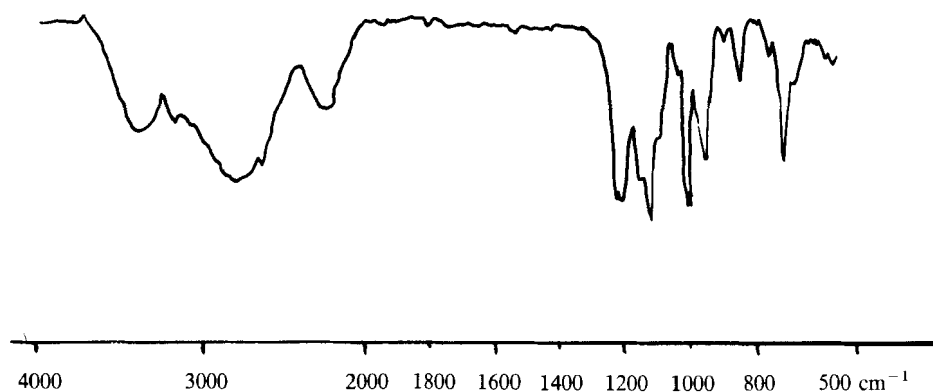
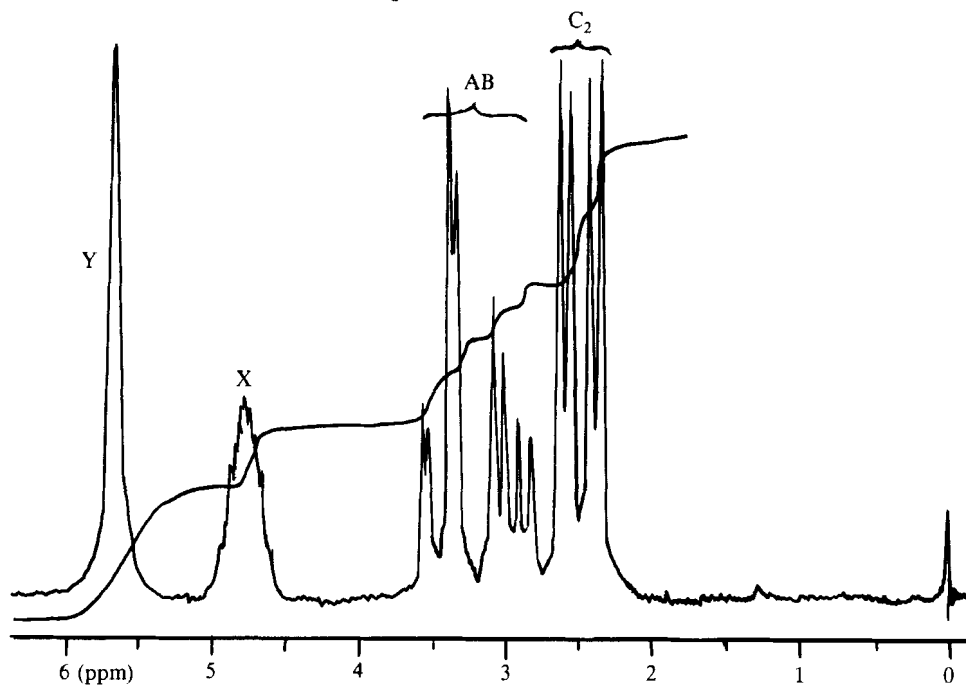
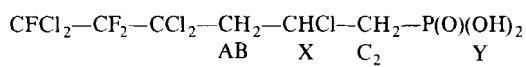
En effet, les spectres de RMN du ^1H (Figure 2) sont semblables à ceux des phosphonates 7, n si ce n'est la disparition des signaux des deux groupements éthyloxy de l'extrémité phosphonique. Nous constatons également la présence de protons acides dont les signaux se déplacent selon le solvant utilisé. De plus, ces acides sont bien de type phosphonique puisque nous observons le groupement méthylène en α de l'atome de phosphore couplé avec celui-ci. Sur la Figure 2, nous représentons les spectres IR et RMN de l'acide 9, 1.

La RMN du ^{19}F nous prouve que les enchaînements chlorofluorés sont inchangés puisque les spectres sont identiques à ceux des télomères 4, n.

Nous avons également préparé les sels de sodium 10, n $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$ correspondants, par action de la soude diluée sur les acides 9, n. Ces sels présentent une bonne solubilité dans l'eau et un pouvoir moussant très marqué.

CONCLUSION

Nous avons préparé de nouveaux composés contenant à la fois le groupement phosphonique et une courte chaîne chlorofluorée. Nous avons mis en oeuvre pour cela la réaction de télomérisation par catalyse rédox entre le vinyl ou l'allyl-phosphonate de diéthyle et les télogènes contenant du fluor CF_3-CCl_3 et $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n\text{Cl}$. Le catalyseur au cuivre utilisé permet d'obtenir les composés de monoaddition mais il est vraisemblable que d'autres catalyseurs tels que ceux utilisés dans ce type de réaction permettraient d'accéder à des molécules contenant plusieurs groupements phosphoniques. Ainsi que l'ont montré plusieurs auteurs¹²⁻¹⁴ ces composés dans lesquels sont juxtaposés un groupement phosphonique et un groupement halogéné sont susceptibles d'avoir un champ d'application intéressant dans le domaine des retardateurs de flamme.

FIGURE 2 Spectres RMN du ^1H et IR de l'acide phosphonique **9.1**.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., division de Montpellier à l'E.N.S.C.M.

Les spectres infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Acculab 6. La position des bandes est donnée en cm^{-1} . Les lettres FF, F, m et f signifient respectivement intensité très forte, forte, moyenne et faible.

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés soit sur un spectrophotographe Varian A60, soit sur un appareil Varian HA 100 (référence interne TMS).

Les spectres RMN du ^{19}F ont été enregistrés sur un spectrophotographe JEOL PS 100, couplé sur un calculateur EC 100 (heteroclock externe référence interne) et sur un appareil Varian EM 390. Les références internes utilisées sont respectivement CFCl_3 . Les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz).

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en 10^{-6} (ppm) et sont comptés négativement à champ croissant pour les RMN du ^{19}F .

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil CEC 21-110C à double focalisation. Nous donnons pour les principaux pics les valeurs m/e et entre parenthèses leur abondance relative par rapport au pic de base.

Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli. La chromatographie en phase vapeur (CPV) a été réalisée à l'aide de l'appareil Perkin-Elmer F30, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un programmeur de température.

Les colonnes utilisées sont du type OV 1 ou OV 17 (2.5% de graisse silicone sur Chromosorb G) de longueur 1 m et de diamètre 1/8 de pouce. Le débit du gaz vecteur (azote) est de $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

Les réactions ont lieu en tubes scellés pendant 16 h à 130°C . La quantité de catalyseur (CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ ou FeCl_3) est calculée de façon à ce que le rapport molaire C_0 de sa concentration à celle de l'agent taxogène soit égal à 10^{-2} .

Par exemple, à partir de 8.2 g (0.05 mole) de vinyl phosphonate 1, de 9.4 g (0.05 mole) de $\text{CF}_3\text{—CCl}_3$ en solution dans 15 g de CH_3CN contenant 0.085 g de CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ on obtient après 16 h de chauffe à 130°C , 12.3 g de télomère 5 (Rdt = 70%).

Les bruts réactionnels sont tout d'abord lavés deux fois avec une solution d'HCl 0.1 N, on neutralise ensuite par une solution saturée de Na_2CO_3 et on lave enfin à l'eau jusqu'à neutralité. Enfin, la phase organique obtenue est séchée sur Na_2SO_4 , concentrée puis distillée.

Trichloro-1,3,3 trifluoro-4,4,4 butylphosphonate de diéthyle 5. $\text{Eb}_{0.05 \text{ mm}} = 101^\circ\text{C}$. Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$: Calc. %: C, 27.31; H, 3.70; F, 16.22; P, 8.82. Tr.: C, 27.35; H, 3.95; F, 15.83; P, 8.85.

IR (CCl_4): 2980(m), 2960(f), 2945(f), 1390(m), 1370(f), 1300(f), 1260(FF), 1210(F), 1180(F), 1160(m), 1100(m), 1050(F), 1020(F), 970(F), 870(f).

RMN du ^1H (CCl_4): 1 triplet ($J = 6.8 \text{ Hz}$) à 1.39 (6 H); 1 quadruplet ($J = 6.8 \text{ Hz}$) à 4.28 dédoublé ($J = 8.4 \text{ Hz}$) (4 H); 1 système ABX (3 H) $\delta_A = 3.77$; $\delta_B = 3.39$; $\delta_X = 4.08$; $J_{AB} = 15 \text{ Hz}$; $J_{AX} = 8.9 \text{ Hz}$; $J_{BX} = 3.7 \text{ Hz}$.

Masse 353(1), 351(1), 349(1), 327(2), 325(4), 323(5), 317(6), 315(9), 299(2), 297(5), 295(5), 281(3), 279(6), 277(7), 263(2), 261(4), 259(4), 201(5), 199(14), 179(4), 177(6), 175(4), 173(10), 145(14), 137(88), 119(4), 117(9), 109(100), 93(12), 91(26), 81(41), 65(20).

Trichloro-2,4,4 trifluoro-5,5,5 pentylphosphonate de diéthyle 6. $\text{Eb}_{0.05 \text{ mm}} = 109^\circ\text{C}$. Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ (365.6): Calc. %: C, 29.55; H, 4.10; Cl, 29.14; F, 15.60; P, 8.48. Tr.: C, 30.28; H, 4.32; Cl, 28.53; F, 16.07; P, 8.30.

IR (CCl_4): 2980(m), 2955(f), 2940(f), 1390(m), 1365(f), 1260(FF), 1210(F), 1185(F), 1160(f), 1100(f), 1050(F), 1020(FF), 970(F), 880(f), 670(f).

RMN du ^1H (CCl_4): 1 triplet ($J = 7.0 \text{ Hz}$) à 1.39 (6 H); 1 quadruplet ($J = 7.0 \text{ Hz}$) à 4.17 dédoublé ($J = 8.2 \text{ Hz}$) (4 H); 1 massif à 3.28 (2 H), 1 massif à 4.25 (1 H); 1 doublet ($J = 19.0 \text{ Hz}$) à 2.39 dédoublé ($J = 7.1 \text{ Hz}$) (2 H).

Masse: 367(1), 365(2), 363(2), 341(5), 339(15), 337(15), 333(13), 331(67), 329(100), 313(7), 311(21), 309(21), 303(8), 301(12), 275(9), 273(13), 221(6), 219(16), 215(25), 213(67), 201(44), 185(9), 159(4), 157(14), 138(13), 137(14), 117(8), 111(11), 109(29), 93(11), 91(12), 82(12), 81(34), 65(23).

Synthèse des Télomères Phosphoniques à Chaîne Chlorofluorée. Les réactions de télomérisation ont été effectuées dans des tubes de Carius en pyrex à la température de 130°C pendant 16 heures. Pour cela, on opère avec un léger excès de taxogène ($r = \text{taxogène}/\text{télogène} = 1.1$) et avec une concentration en catalyseur donnée par le rapport ($\text{Co} = \text{CuCl}_2/\text{monomère} = 10^{-2}$).

Pentachloro-1,3,3,5,5 trifluoro-4,4,5 pentylphosphonate de diéthyle 8. $E_{b,0.01\text{ mm}} = 123^\circ\text{C}$. Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ (334.5): Calc. %: C, 24.85; H, 2.99; F, 13.12; P, 7.13. Tr.: C, 25.12; H, 3.18; F, 13.65; P, 7.06.

IR (CCl_4): 2985(m), 2955(f), 2945(f), 1400(m), 1370(f), 1265(F), 1205(m), 1160(F), 1100(F), 1055(F), 1025(FF), 985(m), 965(m), 880(m).

RMN du ^1H (CCl_4): 1 triplet ($J = 6.9\text{ Hz}$) à 1.39 (6 H); 1 quadruplet ($J = 6.9\text{ Hz}$) à 4.25 dédoublé ($J = 7.8\text{ Hz}$) (4 H); 1 système ABX (3 H), $\delta_A = 3.60$, $\delta_B = 3.21$, $\delta_X = 4.05$; $J_{AB} = 15.5\text{ Hz}$, $J_{AX} = 9.2\text{ Hz}$, $J_{BX} = 2.8\text{ Hz}$, dédoublé par le phosphore $J_{XP} = 6.5\text{ Hz}$, $J_{AP} = 2.3\text{ Hz}$, $J_{BP} = 3.2\text{ Hz}$.

Pentachloro-2,4,4,6,6 trifluoro-5,5,6 hexylphosphonate de diéthyle 7,1. $E_{b,0.01\text{ mm}} = 130^\circ\text{C}$. Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ (344.5): Calc. %: C, 26.75; H, 3.34; F, 12.71; P, 6.91. Tr.: C, 27.14; H, 3.55; F, 12.85; P, 7.03.

IR (CCl_4): 2980(m), 2955(f), 2940(f), 1390(m), 1370(f), 1250(FF), 1205(F), 1155(m), 1050(FF), 1015(FF), 965(F), 875(m), 650(f).

RMN du ^1H : spectre identique à celui du composé 6.

RMN du ^{19}F : 1 doublet (2F) à 73.4 ($J = 5.7\text{ Hz}$); 1 triplet (1F) à 104.5 ($J = 5.7\text{ Hz}$).

Télomères 7,n avec $n \geq 2$. IR et RMN du ^1H : Les spectres sont identiques à ceux du composé 7,1. Notons en IR, une atténuation des bandes à 1250, 1050 et 965.

RMN du ^{19}F : Les spectres sont analogues à ceux du télomère 4,n

Transformation Chimique des Télomères 7,n. L'hydrolyse des télomères 7,n a lieu en milieu CCl_4 , à l'aide d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est agité au reflux pendant 8 h. Nous avons choisi le même mode opératoire pour tous les télomères 7,n ($n = 1$ à 4). Par exemple, à partir de 45 g (0.1 mole) de phosphonate 7,1 dilué dans 200 ml de CCl_4 , on fait réagir 100 ml d'HCl 35%. Après réaction, le mélange est extrait 3 fois à l'éther éthylique séché sur Na_2SO_4 et concentré. L'acide phosphonique 9,1 est précipité dans l'éther de pétrole et séché sous vide à 50°C pendant 4 h. On obtient ainsi 31 g de produit (80%).

Acide pentachloro-2,4,4,6,6 trifluoro-5,5,6 hexylphosphonique 9,1. $F = 114\text{--}115^\circ\text{C}$. Analyse: $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ (291.4): Calc. %: C, 18.34; H, 1.78; F, 14.52; P, 7.89. Tr.: C, 19.10; H, 2.25; F, 14.37; P, 7.58.

IR (KBr) et RMN du ^1H (CD_3OD): Les spectres sont décrits dans le texte.

RMN du ^{19}F (CD_3OD): 1 doublet (2F) à 73.5 ($J = 5.9\text{ Hz}$); 1 triplet (1F) à 104.6 ($J = 5.9\text{ Hz}$).

Acides phosphoniques 9,n ($n = 2, 3, 4$). Les points de fusion sont donnés dans le texte. Les spectres IR et RMN du ^1H sont analogues à ceux de l'acide 9,1. En RMN du ^{19}F , on obtient les mêmes spectres que pour les télomères 7,n correspondants.

Pentachloro-2,4,4,6,6 trifluoro-5,5,6 hexylphosphonate de sodium 10,1. On dissout 3.9 g (0.01 mole) d'acide 9,1 dans 100 ml d'éther éthylique, on neutralise lentement à l'aide d'une solution de soude 0.1 N. Après décantation, on évapore à pression atmosphérique l'eau de la phase aqueuse. On récupère alors 31 g de sel 10,1 (70%).

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{PNa}_2$ (335.4): Calc. %: C, 16.50; Cl, 40.66; F, 13.06; P, 7.10. Tr.: C, 17.62; Cl, 40.17; F, 12.85; P, 6.75.

IR (KBr) analogue à celui de l'acide 9,1 et moins bien résolu.

RMN du ^1H et du ^{19}F (D_2O): spectres identiques à ceux de l'acide 9,1. Pour les homologues supérieurs, nous retrouvons la même analogie entre les produits 10,n et 9,n.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Boutevin, Y. Hervaud et Y. Piétrasanta, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 373 (1981).
2. B. Boutevin, Y. Hervaud et Y. Piétrasanta, *Phosphorus and Sulfur*, (sous presse).
3. M. Corallo et Y. Piétrasanta, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 359 (1977).
4. Y. Hervaud, Thèse de Doctorat d'Etat, Montpellier, 1979.
5. S. Raynal et M. Maliszewicz, *Makromol. Chem.*, **182**, 697 (1981).
6. S. Raynal, *Phosphorus and Sulfur*, **11**(3), 279 (1981).
7. S. Raynal, *Phosphorus and Sulfur*, **11**(3), 287 (1981).
8. B. Boutevin, Y. Piétrasanta et A. Sidéris, *Europ. Polym. J.*, **12**, 283 (1976).
9. B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *Europ. Polym. J.*, **12**, 219 (1976).

10. B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *Europ. Polym. J.*, **12**, 231 (1976).
11. Y. Piétrasanta, J. P. Rabat et J. L. Vernet, *Europ. Polym. J.*, **10**, 639 (1974).
12. R. A. David et R. G. Tigner (Dow Chemical Co.), U.S.P. 20-08-74 No. 3 830 886, *Chem. Abstr.*, **82**, 44367x (1974).
13. Y. Masao, K. Nobuo, H. Torao et T. Akira, Japan Kokai 23-04-71, No. 71 15 158, *Chem. Abstr.*, **76**, 128752h (1971).
14. U. Yasuo, S. Hideo et I. Toshio, Japan Kokai, 23-01-74 No. 7407524, *Chem. Abstr.*, **81**, 137484c (1974).