

SYNTÈSE DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE AU DEGRÉ D'HYDROLYSE DIRIGEABLE PAR L'ALCOOLYSE DU POLYVINYLACÉTATE EN SOLUTION HOMOGÈNE

GH. HUBCA, Camelia HODOŞAN, P.O. STĂNESCU, Iulia POCŞAN,
M. DIMONIE*

Controlul reacției de alcooliză a poliacetatului de vinil în soluție omogenă prezintă o serie de dificultăți determinate de viteza mare de reacție și transformarea masei de reacție într-un gel foarte consistent, cu mare tendință de solidificare. În aceste condiții, lucrarea de față are drept scop studiul posibilităților de dirijare a reacției de alcooliză. S-au luat în considerare două variante: a) introducerea în sistem a unor cantități strict controlate de apă (inhibitor al procesului de alcooliză), astfel încât catalizatorul să dispară din sistem la atingerea gradului de alcooliză dorit; b) dozarea prin analiză cromatografică a acetatului de metil (rezultat ca produs secundar) existent la un moment dat în sistem.

Le contrôle de la réaction d'alcoolysse du polyvinyle acétate en solution homogène présente des difficultés à cause de la vitesse de réaction élevée et de la transformation de la masse de réaction dans un gel très consistant avec une grande tendance à la solidification. Vu ces aspects, ce travail a comme but l'étude des possibilités de diriger la réaction d'alcoolysse du polyvinyle acétate. Ils ont été étudiées deux variantes: a) l'introduction dans le milieux réactionnel d'une quantité strictement contrôlée d'eau (inhibiteur du processus d'alcoolysse) de telle manière que le catalyseur disparaîsse du système au moment où le degré d'alcoolysse désiré est atteint; b) le dosage par analyse chromatographique du méthyle acétate (résulté comme produit secondaire) qui existe au moment donné dans le système.

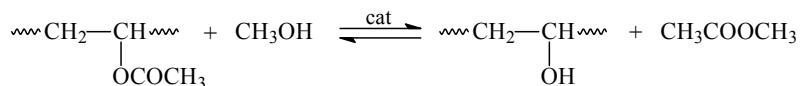
Controlling the alcoholysis of polyvinyl acetate in homogeneous solution presents a series of difficulties determined by the high reaction rate and the formation of a very consistent gel with high tendency towards solidification. The aim of the present study is to assess different reaction control methods. Two ways were considered: a) the alcoholysis in the presence of strictly controlled amount of water (alcoholysis inhibitor) stops at the desired degree of alcoholysis at the moment of the water depletion; b) gas chromatographical determination of methyl acetate (resulted as by-product) present at a certain time in the reaction mixture.

Keywords: polyvinylalcohol, polyvinylacetate

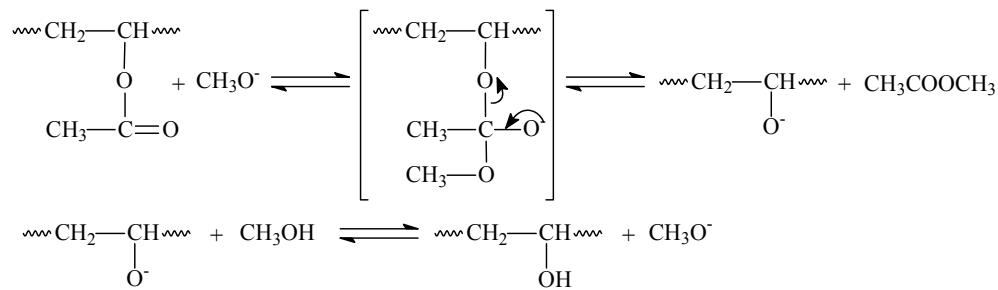
*Prof., Dept. of Polymer Science - TSOCM, University "Politehnica" of Bucharest; Lect., University of Agronomical Sciences and Veterinary Medicine Bucharest; Assist., Eng., Prof., Dept. of Polymer Science - TSOCM, University "Politehnica" of Bucharest

Introduction

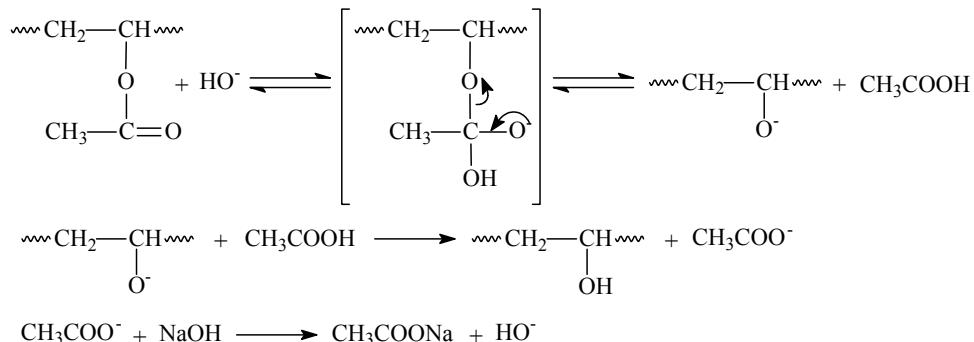
L'alcool polyvinyle est obtenu par l'alcoolyse du polyvinyleacétate en catalyse acide ou basique en conformité à la réaction:



Industriellement, la réaction d'alcoolyse se produit en catalyse basique, en utilisant comme catalyseurs des hydroxydes alcalines ou leurs alcooxydes. Dans le cas de l'alcoolyse basique en solution méthanolique, le vrai catalyseur de la réaction est le méthoxyde de sodium, selon le mécanisme [1]:



En présence de l'eau, le vrai catalyseur est l'ion HO^- ; le processus se déroule de la manière suivante:



En tenant compte de ce mécanisme, il est évident que l'eau constitue un inhibiteur fort de la réaction d'alcoolyse; l'inhibition se produit par la consommation en temps du catalyseur.

Chaque domaine d'utilisations nécessite des sortes d'alcool polyvinyle à un certain degré d'alcoolyse. Ainsi, l'alcool polyvinyle au degré d'alcoolyse de

88-92 et un caractère élevé de bloc-copolymère [2] présente les meilleures propriétés tensioactives. Pour obtenir des polyacétals il faut utiliser aussi des sortes d'alcool polyvinyle partiellement hydrolysées et pour la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle sont utilisés comme agents de suspension trois sortes d'alcool polyvinyle (Tableau 1) [3].

Tableau 1
**Des sortes d'alcool polyvinyle utilisées comme agents de suspension
à la polymérisation du chlorure de vinyle**

<i>APV – agents primaires de suspension</i>					
Nr. Crt.	Caractéristiques physico-chimiques	Poval L-8 Kuraray Japon	Poval L-9 Kuraray Japon	Rhodoviol 5/270 Rhone Poulenc France	Alcotex 72,5 Revertex Angleterre
1	Degré d'hydrolyse % mole	69,5 - 72,5	70 - 72	72,5 - 75,5	71,5 - 73,5
2	Viscosité sol. 4%, 20°C, cP	5 - 5,8	6 - 6,5	4 - 6	5,5 - 7,5
3	pH	-		-	6 - 6,5
<i>APV – agents secondaires de suspension – hydrosolubles</i>					
Nr. crt.	Caractéristiques physico-chimiques	Poval PVA 420H Kuraray Japon		Gohsenol KH-20 Nippon Gohsei Japon	
1	Degré d'hydrolyse % mole	78,5 - 81,5		78,5 - 81,5	
2	Viscosité sol. 4%, 20°C, cP	29 - 35		44 - 52	
3	Volatiles % max	5,0		5,0	
4	Cendres (Na ₂ O) % max	0,5		0,5	
5	pH	-		5 - 7	
<i>APV – agents secondaires de suspension – oléosolubles</i>					
Nr. crt.	Caractéristiques physico-chimiques	Polivic S202 Sigma Italie	EL 1622 ICI Angleterre	Rhodoviol APH Rhone Poulenc France	Alcotex 55-002H Revertex Angleterre
1	Degré d'hydrolyse % mole	50,2 - 44,8	50,46	51 - 45,8	54 - 57
2	Viscosité, 20°C Brookfield, cP	35 - 45	14	15 - 20	1000
3	Contenu des solides	23 - 26	39,2	40	39 - 0,5
4	pH	6,9 - 7,1	6,0	6,0	faiblement acide

La réaction d'alcoolyse présente deux particularités importantes, avec des implications technologiques sérieuses.

La première se réfère au déroulement de la réaction à grande vitesse, quand le processus est suivi par un fort effet d'autoaccélération. Celui-ci fait pratiquement impossible de prélever des échantillons du réacteur pour déterminer le degré d'alcoolyse, la vitesse de réaction étant beaucoup plus grande que la

vitesse avec laquelle on peut analyser le produit. Ce fait conduit aux difficultés importantes pour stopper la réaction au degré d'alcoolysé désiré (quand on veut obtenir un alcool polyvinyleux partiellement hydrolysé).

La deuxième particularité se réfère à la formation d'un gel consistant et élastique, avec une grande tendance de solidification. Le gel apparaît comme suite à la formation des liaisons d'hydrogène intercaténaires et à l'insolubilité de l'alcool dans le milieu de réaction. La viscosité du gel atteint le maximum à un degré d'alcoolysé d'environ 65% quand toute la masse précipite. Pour briser le gel formé il est nécessaire d'utiliser des agrégats spéciaux, de grande force.

Ces difficultés ont été dépassées en utilisant l'alcoolysé en suspension, procédé qui permet de conduire la réaction d'alcoolysé dans des réacteurs classiques pourvus des agitateurs de type Impeler et de diriger facilement le degré d'alcoolysé par l'analyse du méthylacétate qui existe dans le système [4-7]. Malheureusement, ce procédé peut être appliqué seulement dans des installations discontinues, ce qui a une influence défavorable sur les capacités de production. Pour ces raisons, les grandes entreprises qui produisent d'alcool polyvinyleux ont élaboré des technologies continues qui permettent d'obtenir des produits avec les caractéristiques désirées par l'alcoolysé en solution homogène du polyvinyle acétate.

Dans une de ces technologies continues, la solution de polyacétate de vinyle est prémelangée avec le catalyseur et disposée sur une bande couverte de polyéthylène, qui passe par un tunnel à la température désirée [8,9]. La longueur de la bande détermine le temps de séjour dans le tunnel, de telle manière qu'à la sortie le degré d'alcoolysé désiré est atteint. L'alcool obtenu est émietté et introduit dans un récipient pour neutraliser le catalyseur.

Aux États-Unis, Japon et Corée, ils sont utilisés des installations continues avec des réacteurs de type extrudeuse, mono- ou double-vis [10,11], la longueur du vis étant dimensionnée de manière qu'à la sortie le degré d'alcoolysé désiré est atteint [12-15].

Tous les procédés mentionnés font ressortir la nécessité de prémelegner rapidement et uniformément le catalyseur avec le polyvinyle acétate et de respecter rigoureusement les conditions de qualité des matières premières et des paramètres de réaction. Une variante de ce procédé [13] prévoit pour prémelegner le catalyseur avec le vernis de polyacétate l'utilisation des agitateurs avec des éléments statiques, qui se sont révélés très efficaces pour mélanger des liquides visqueux. En conformité à ce procédé, la réaction est conduite en absence de l'eau (humidité de préférence sous 500 ppm, maximum admis 1000 ppm), aux températures 45–75°C (de préférence 55–65°C), le temps de séjour étant de 0,04–0,6 minutes pour l'agitateur aux éléments statiques et de 0,5 – 4 minutes dans le réacteur d'hydrolyse. L'alcool qui quitte l'extrudeuse est rapidement dispersé dans un solvant acidifié pour neutraliser le catalyseur.

Il faut remarquer que la réaction d'alcoolyse se déroule en deux phases. La première, en système homogène jusqu'à un degré d'alcoolyse d'environ 65%, se caractérise par une grande vitesse de réaction. La deuxième étape se déroule en phase de gel, c'est à dire en système hétérogène. Dans cette étape, la réaction est contrôlée par diffusion. Par conséquence, la consistance du gel mettra son empreinte sur la vitesse de diffusion du catalyseur et donc sur la vitesse de réaction. Par la suite, la croissance de la masse moléculaire ou de la concentration de la solution de polyvinyle acétate soumise à l'alcoolyse auront comme effet la réduction de la vitesse d'alcoolyse, fait confirmé expérimentalement [4].

En tenant compte de ces aspects, la présente étude propose des solutions nouvelles pour diriger la réaction d'alcoolyse.

La première solution a comme point de départ le fait que l'eau constitue un inhibiteur fort du processus d'alcoolyse et consiste dans l'introduction en système des quantités strictement contrôlées de l'eau, de sorte que le catalyseur disparaîsse du système quand on atteint le degré d'alcoolyse requis.

La deuxième solution part de l'idée qu'aux degrés d'alcoolyse supérieurs à 65 % la réaction a lieu en système hétérogène, de sorte qu'au moment où on stoppe l'agitation l'alcool polyvinyle forme des sédiments, ce qui permet l'extraction des échantillons de la solution méthanolique de méthylacétate qui peuvent être soumises à l'analyse chromatographique.

Partie expérimentale

La réaction d'alcoolyse a été conduite de manière différente pour les deux solutions proposées ci-dessus.

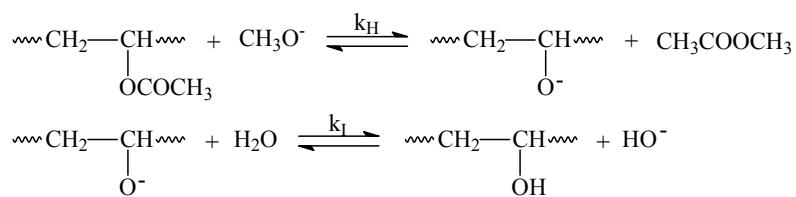
Pour déterminer l'influence du contenu d'eau sur le degré d'alcoolyse, la réaction s'est déroulée dans des ampoules, sans agiter, température = 35°C, concentration de la solution de polyvinyleacétate = 20 %, concentration de NaOH = 0,4 % et des quantités variables d'eau. Le temps de réaction a été de 24 h (très grand si on prend en considération le fait qu'en absence de l'eau on atteint la conversion de 100 % après 30-40 minutes). L'alcool polyvinyle a été séparé, lavé avec hexane, séché à poids constant et soumis à l'analyse pour déterminer son degré d'alcoolyse.

Pour déterminer le degré d'alcoolyse par la méthode chromatographique la réaction d'alcoolyse a été conduite dans un autoclave avec agitation, les échantillons étant prélevés à l'aide d'une sonde aux temps de réaction préétablis. Après la séparation de l'alcool polyvinyle de la solution méthanolique de méthylacétate, des échantillons ont été prélevés et injectées dans le chromatographe, et les granules d'APV ont été lavées avec hexane acidulé d'acide acétique pour stopper la réaction, séchées et soumises à l'analyse pour déterminer le degré d'alcoolyse.

Un chromatographe Hewlett Packard a été utilisé, disposant d'une colonne de type FUSED SILICA HP-1 (longueur 30 m, diamètre 0,53 mm).

Résultats et discussions

Pour établir l'influence de l'introduction d'eau sur la réaction d'alcoolyse (afin de contrôler le degré d'alcoolyse) il faut élaborer un modèle mathématique qui permet l'interprétation des données expérimentales. Pour réaliser ce modèle, comme point de départ a été considéré le mécanisme du processus d'alcoolyse présenté ci-dessus, avec les deux réactions: l'alcoolyse et l'inhibition:



Les expressions pour les vitesses de réaction des deux processus sont:

$$V_H = -\frac{d[A]}{dT} = k_H \cdot [A] \cdot [C] \quad (1)$$

$$V_C = -\frac{d[C]}{dt} = k_I \cdot [A] \cdot [I] \quad (2)$$

où: V_C = vitesse de la réaction de consommation du catalyseur

V_H = vitesse de la réaction d'alcoolyse

k_I = constante de vitesse de la réaction d'inhibition

k_H = constante de vitesse de la réaction d'alcoolyse

$[C]$ = concentration du catalyseur [mole/l]

$[A]$ = concentration des unités structurales acétate [mole/l]

$[I]$ = concentration de l'eau [mole/l]

Par l'introduction de la conversion x [mole/L] les concentrations seront liées des concentrations initiales de catalyseur (C_0) et inhibiteur (I_0) par: $C = C_0 - x$, $I = I_0 - x$ et respectivement:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dx}{dt} = \frac{dI}{dt} \quad (3)$$

En substituant ces relations en (1) on obtient:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_I(C_0 - x)(I_0 - x) \quad (4)$$

Par réarrangement des termes, intégration et substitution de la conversion x en fonction de la concentration, il est possible de calculer la valeur de la concentration $[C]$, qui a l'expression (5):

$$C = \frac{I_0 - C_0}{\frac{I_0}{C_0} e^{k_I (C_0 - I_0)t} - I} \quad (5)$$

En introduisant (5) dans (1) on obtient, après intégration, la valeur A/A_0 (6) et l'expression du degré d'hydrolyse (7), qui pour un temps de réaction infini devient (8):

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{I_0 - C_0 \cdot e^{k_I (I_0 - C_0)t}}{I_0 - C_0} \right)^{\frac{k_H}{k_I}} \quad (6)$$

$$GH = I - \frac{A}{A_0} \quad (7)$$

$$GH = 1 - \left(\frac{I_0}{I_0 - C_0} \right)^{\frac{k_H}{k_I}} = 1 - \left(\frac{I_0}{I_0 - C_0} \right)^\alpha \quad (8)$$

Le paramètre $\alpha = -k_H/k_I$ a été déterminé à partir des données expérimentales (qui représentent la moyenne des trois mesures pour chaque échantillon) et il a la valeur de 8,3.

Tableau 2

Données expérimentales obtenues pour déterminer le paramètre α .
 $[P\text{AcV}]=20\%$; $C_0=2 \cdot 10^{-2}$ mol/l NaOH; $t=35^\circ\text{C}$

Nr. crt.	I_0 , [mole/l]	GH , [% mole]	$\ln(1-GH)$	$\ln I_0 / (I_0 - C_0)$	α
1	$0.55 \cdot 10^{-1}$	0.98	-3.91	0.45	8.68
2	$1.66 \cdot 10^{-1}$	0.647	-1.04	0.128	8.125
3	$2.2 \cdot 10^{-1}$	0.52	-0.73	0.09	8.11

La relation 8 permet le calcul de la quantité d'eau qui doit être introduite en système pour stopper la réaction au degré d'alcoolysé requis. Dans le cas où les mesures effectuées à l'aide de la méthode Karl-Fischer indiquent un contenu d'humidité de la masse de réaction plus grand que I_0 , la relation 8 permet le calcul de la concentration de catalyseur qui doit être introduit en système pour que la réaction s'arrête au degré d'alcoolysé désiré.

En conformité avec la deuxième méthode a été élaborée une technique rapide pour déterminer le contenu de méthylacétate (AcMe) dans le système, en tenant compte que pour chaque mol d'unité structurale d'APV on obtient un mol de AcMe comme produit secondaire. Pour étalonner la méthode, deux mélanges de méthanol et méthylacétate ont été préparées et analysées par voie chromatographique. Les résultats ainsi obtenus (Tableau 3) mettent en évidence une bonne concordance entre les données théoriques et celles expérimentales.

La composition de la phase liquide change en permanence pendant la réaction d'alcoolyse, il est donc nécessaire de fixer un algorithme de calcul pour déterminer le degré d'alcoolyse de l'APV. Nous présenterons plus loin la manière de calcul pour les cas où l'alcoolyse se déroule en méthanol (MeOH) et respectivement en n-butanol (BuOH).

Tableau 3

Echantillon nr.	méthanol, %		méthyleacétate, %	
	Théorique	Chromatographique	Théorique	Chromatographique
1	60,06	60,35	3,49	3,62
2	86,03	85,92	13,97	14,08

En connaissant les quantités introduites dans la réaction (déterminées gravimétriquement), on utilise les notations:

G_P^0 = quantité de polymère dans la solution de PAcV;

G_M^0 , G_B^0 = quantité de MeOH, respectivement n-BuOH dans la solution de PAcV;

G_M^A , G_B^A = quantité supplémentaire de MeOH, respectivement n-BuOH ajoutée à la phase d'alcoolyse.

Le nombre des moles de groupes -OH équivalents qui correspondent au degré totale d'hydrolyse du PAcV soumis à l'alcoolyse a été calculé par:

$$n_{OH}^0 = \frac{G_P^0}{M_{AcV}} = \frac{G_P^0}{86} = 1,162 \cdot 10^{-2} \cdot G_P^0 \text{ (moles)} \quad (9)$$

La quantité totale d'alcool (G^T) représentant la phase liquide du mélange réactionnel peut se calculer avec les relations (10, 11) pour MeOH et n-BuOH:

$$G_M^T = G_M^0 + G_M^A \text{ (g)} \quad (10)$$

$$G_B^T = G_B^0 + G_B^A \text{ (g)} \quad (11)$$

L'analyse chromatographique de la phase liquide nous permet de déterminer la concentration (en %) de AcMe (E_1), respectivement de AcBu (E_2).

Les quantités d'esters résultés de l'alcoolyse des groupes acétate ont été déterminées avec les relations:

$$G_{AcMe} = G_1 = G_M^T \cdot E_1 \cdot 10^{-2} \text{ (g)} \quad (12)$$

$$G_{AcBu} = G_2 = G_B^T \cdot E_2 \cdot 10^{-2} \text{ (g)} \quad (13)$$

Nous avons déjà précisé qu'il existe une relation d'équimolécularité entre la quantité de groupes -OH formées et la quantité d'ester contenue dans la phase liquide. Suivant ce raisonnement, il est possible de calculer le nombre de moles de groupes -OH formés pendant le processus de méthanolysé (14), respectivement butanolysé (15):

$$n_{OH}^m = G_{AcMe}/M_{AcMe} = 1,35 \cdot G_M^T \cdot E_1 \cdot 10^{-4} \quad (\text{moles}) \quad (14)$$

$$n_{OH}^b = G_{AcBu}/M_{AcBu} = 0,862 \cdot G_B^T \cdot E_2 \cdot 10^{-4} \quad (\text{moles}) \quad (15)$$

En réalité, les valeurs G_M^T et G_B^T changent pendant l'alcoolysse en même temps avec l'avancement du GH, il a été nécessaire donc d'introduire des facteurs de correction conformément aux relations (16) et (17):

$$\beta_1 = n_{OH}^m (M_{AcMe} - M_M) = 42 \cdot n_{OH}^m = 0,57 \cdot G_M^T \cdot E_1 \cdot 10^{-2} \quad (16)$$

$$\beta_2 = n_{OH}^b (M_{AcBu} - M_B) = 42 \cdot n_{OH}^b = 0,37 \cdot G_B^T \cdot E_2 \cdot 10^{-2} \quad (17)$$

En introduisant les facteurs de correction β , le nombre réel de moles de groupes -OH devient:

$$n_{OH}^M = 1,35 \cdot (G_M^T + \beta_1) \cdot E_1 \cdot 10^{-4} \quad (\text{moles}) \quad (18)$$

$$n_{OH}^B = 0,862 \cdot (G_B^T + \beta_2) \cdot E_2 \cdot 10^{-4} \quad (\text{moles}) \quad (19)$$

Le degré d'hydrolyse d'APV représente le rapport n_{OH}^M/n_{OH}^0 pour méthanolysye, respectivement n_{OH}^B/n_{OH}^0 pour butanolysye.

En utilisant les notations α_1 et α_2 pour les rapports gravimétriques (20), les relations finales deviennent (21) et (22):

$$\alpha_1 = G_M^T / G_P^0 \quad \alpha_2 = G_B^T / G_P^0 \quad (20)$$

$$GH_M = 1,162 \cdot \alpha_1 \cdot E_1 \cdot (1 + 0,57 \cdot E_1 \cdot 10^{-2}) \quad \% \text{ mol} \quad (21)$$

$$GH_B = 0,742 \cdot \alpha_2 \cdot E_2 \cdot (1 + 0,37 \cdot E_2 \cdot 10^{-2}) \quad \% \text{ mol} \quad (22)$$

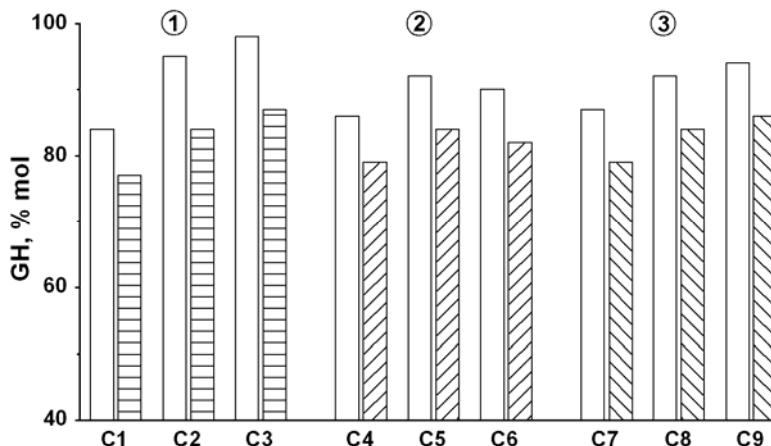


Fig.1. GH déterminés sur l'APV solide (□) et par dosage chromatographique du AcMe (AcBu)

Série 1: Alcoolysse en BuOH: [PAcV] = 15%; t = 50°C; [NaOH] = 0,4% (▨)

Série 2: Alcoolysse en MeOH: [PAcV] = 15%; t = 35°C; [NaOH] = 0,4% (▨)

Série 3: Alcoolysse en MeOH: [PAcV] = 20%; t = 35°C; [NaOH] = 0,4% (▨)

Les mesures ont été effectuées sur 3 séries de solutions de PAcV, chaque mesure étant répétée trois fois. Parallèlement, le degré d'hydrolyse a été déterminé aussi sur l'APV solide, séparé aux mêmes temps de réaction.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme dans la figure 1. On peut observer que entre le degré d'hydrolyse (GH) déterminé sur APV solide et celui déterminé par chromatographie existe une différence constante, déterminée évidemment par les esters retenus dans les particules solides de polymère, comme pour l'alcoolysis en suspension. Cette différence a conduit à la détermination d'un facteur de correction k , dont la valeur moyenne déterminée a été 1,12. Le GH déterminé par chromatographie s'amplifie avec ce facteur pour calculer GH réel.

Conclusions

L'étude effectuée a mis en évidence le fait qu'on peut diriger le degré d'alcoolysis du polyvinylacétate (pour le procédé en solution homogène) par l'introduction des quantités strictement contrôlées de l'eau en système, aussi bien que par analyse chromatographique de méthylacétate du système.

La deuxième méthode est plus comode et plus précise, mais elle nécessite la présence d'un chromatographe à côté du réacteur d'alcoolysis qui permet une analyse rapide nécessitée par les valeurs élevées de la vitesse de réaction.

R E F E R E N C E S

1. *M. Dimonie, Gh. Hubca, Tehnologia sintezei polimerilor, vol.II, Fibre chimice, Ed. UPB, 1987, pg. 205*
2. *M. Dimonie, C. Oprescu, V. Dimonie, Gh. Hubca, E. Dan, M. Corobeia, Brevet România: 84.455/10.01.1976*
3. *M. Dimonie, Gh. Hubca, S. Curcăneanu, I. Dimitriu, E. Georgescu, Mem. Sci. Sect. Rom. Acad., IV, 13, 1990, pp 61*
4. *M. Dimonie, C. Cincu, C. Oprescu, Gh. Hubca, J. Polym. Sci. Polym. Symp., 64, 1978, pp. 245*
5. *M. Dimonie, C. Oprescu, Gh. Hubca, M. Corobeia et C. Cincu, Patent românesc 68.949 (1978)*
6. *Gh. Hubca, C. Oprescu, M. Iosif, M.A. Mateescu, M. Dimonie, "Suspension Methanolysis of Pelyvinyl Acetate", in: Abstracts, IUPAC MACRO'83, Polymer Chemistry, (Section I), Bucharest, Romania, 1983, pg.146*
7. *M. Dimonie, H.D. Schell, Gh. Hubca, M.A. Mateescu, C. Oprescu, Macromol. Sci. Chem., A 22 (5-7), 1985, pp. 729*
8. *Patent Anglia 1.168.757/1969*
9. *Patent Germania 1.720.709/1970*
10. *Patent SUA 4.401.790/1983*
11. *Patent SUA 3.006.029/1961*
12. *Patent SUA 3.471.131 (1969)*
13. *Patent SUA 4.338.405 (1982)*
14. *Patent Japonia 3.938.457 (1964)*
15. *Patent Japonia 4.019.187 (1965)*