

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116991

Int. Cl. C 08 f 3/76
C 08 f 15/00

Kl. 39 b⁴-3/76
39 b⁴-15/00

Patentsøknad nr. 153 678 Inngitt 17. VI 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 16. VI 1969

Prioritet begjært fra: 18. VI-63 Italia, nr. 12.646/63

Chatillon società anonima Italiana per le Fibre Tessili Artificiali S.p.A.
Via Conservatorio n. 13, Milano, Italia.

Oppfinnere: Corrado Mazzolini, Via Poerio 19, og Sergio Lo Monaco, Via Piave 108,
begge: Mestre-Venezia, Italia.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av akrylnitrilpolymerisater.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av kopolymerisater av akrylnitril som er egnet til fremstilling av formede gjenstander slik som fibre og garn. Spesielt vedrører oppfinnelsen en polymerisasjonsprosess for å oppnå et høyt utbytte av akrylnitrilkopolymerisater eller blandinger av akrylnitrilpolymerisater som er velegnet for fremstilling av fibre og garn med en høy hvithetsgrad og varmestabilitet samt med god mottagelighet for basiske farvestoffer.

Akrylnitrilpolymerisater som inneholder ca. 85 pst. akrylnitril eller mer, fremstilles vanligvis fra vandige oppløsninger av den tilsvarende monomer eller fra dispersjoner under anvendelse av redoxsystemer som katalysatorer. Denne kjente fremgangsmåte gir tilfredsstillende utbytte, men den er forbundet med den ulempe at de oppnådde polymerisater ikke har den ønskede hvithet, og at de misfarves ved varmpåvirkning.

Fibre fremstilles ved oppløsning av akrylnitrilpolymerisatet i et organisk oppløsningsmiddel slik som N,N-dimethylformamid. Det er her nødvendig å oppvarme oppslemmingen av polymerisatet i oppløsningsmidlet for å oppnå en fullstendig oppløsning. Dessuten må oppløsningen holdes ved høy temperatur under filtrering og spinning. Polymerisatets varmekfølsomhet vil derfor vise seg som en misfarving av de fibre som fremstilles fra polymerisatet, og det kjennes ingen praktisk anvendelig metode til avbleking av fibrene. Undertiden anvendes et blekemiddel, men dette fører ikke til en permanent fjerning av enhver farve, idet de avblekede produkter igjen misfarves eller gulnes når de utsettes for ultraviolet bestråling.

Det har nå overraskende vist seg at det under oppnåelse av stort utbytte kan fremstilles akrylnitrilkopolymerisater som inneholder minst 85 vektprosent akrylnitril, hvilke polymerisater

har en ekstraordinær hvithetsgrad samtidig med at de har en forbedret motstandsdyktighet overfor varmpåvirkning. Begge disse egenskaper gjør fremgangsmåten velegnet til oppnåelse av fibre og garn med høy hvithet, god motstandsdyktighet overfor basisk varmpåvirkning samt god farvemottagelighet overfor basiske farvestoffer.

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen for fremstilling av akrylnitril-kopolymerisater, som inneholder minst 85 vektprosent akrylnitril, hvor akrylnitril kopolymeriseres i nærvær av salter med ett eller flere vinylkomonomere, som har en sidegruppe av sterisk betydelige dimensjoner eller med en eller flere vinylkomonomere med frie syregrupper eller med begge typer av vinylkomonomere under anvendelse av et redox-system som katalysator, karakteriseres ved at polymerisasjonen utføres i nærvær av 3—7 vektprosent, beregnet på de monomere av natriumsulfat, kalsiumsulfat eller magnesiumsulfat.

Den anvendte vinylmonomer kan være forsynt med temmelig store steriske sidegrupper. Ved en foretrukket utførelsesform for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres polymerisasjonen av akrylnitril med en slik vinylmonomer og med eller uten en komonomer som har en syrefunksjon til rådighet for å feste basiske farvestoffer, under anvendelse av en redoxkatalysator som består av peroxyforbindelser slik som f. eks. natriumpersulfat eller kaliumpersulfat og reduksjonsmidler slik som svoveldioxyd, pyrosulfiter, natrium- eller kaliummetabisulfitt, idet forholdet mellom aktivator og katalysator fortrinnsvis holdes mellom 3:1 og 1:1. Polymerisasjonen utføres i et vandig medium, hvor forholdet mellom vann og monomer ligger innen området fra 3:1 til ca. 7:1, ved en temperatur mellom ca. 40 og 60°C, og ved en pH som holdes under ca. 7, men fortrinnsvis mellom 2,5 og 3,5, idet pH reguleres ved passende tilsetning av natriumcarbonat.

Av vinylmonomerer som har sidegrupper med sterisk store dimensjoner og som kan kopolymeriseres med akrylnitril kan følgende nevnes: metylmetakrylat, butylmetakrylat, oxymetakrylat, methoxymethylmetakrylat, ethylmetakrylat, fenylmetakrylat, cyclohexylmetakrylat, dime-thylamidoethylmetakrylat og de tilsvarende estere av akrylsyre, akrylamider og metakrylamider samt alkylsubstituerte produkter av disse, umettede ketoner slik som methyl-vinylketon, fenyl-vinylketon, methyl-isopropenylketon og lignende. Vinylcarboxylater slik som vinylformiat, vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylthioacetat, vinylbenzoat. Estere av ethylen-carboxylsyre slik som maleinsyre, fumarsyre, citraconsyre, mesaconsyre, aconsyre, N-alkylmaleimider, N-vinyl-carbazol, N-vinyl-succinimid, N-vinyl-ftalimid, vinylethere, styren og alkylderivater av disse.

Av ko-monomerer med en sur gruppe, som anvendes med det formål å skape vedhefting overfor basiske farvestoffer og som er kopolymeriserbare med akrylonitril kan følgende nevnes: itaconsyre, kanelsyre, maleinsyre eller anhydrider av disse, carboxyvinylftalsyre, vinylbenzensulfonsyre, allyloxyethylsulfonsyre, me-

tallyloxy-ethylsulfonsyre, allyl-thioethylsulfonsyre, isopropenyl-benzensulfonsyre, vinylbrombenzensulfonsyre, vinyl-fluor-benzensulfonsyre, vinyl-ethylbenzensulfonsyre og lignende samt de tilsvarende ammonium- og alkalimetallsalter. Vinyl-diklorbenzensulfonsyre, vinyl-trihydroxybenzensulfonsyre, acetyl-ethylsulfonsyre, naffthyl-ethylsulfonsyre, propensulfonsyre og lignende og tilsvarende salter av ammonium- eller et alkalimetall. Dessuten kan nevnes para-methylakrylamid-natrium-benzensulfonat, para-methylallyl-natrium-benzensulfonat-ether, natrium-metallyl-sulfonat, metakrylamidnatrium-benzensulfonat og lignende.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnås langt større reaksjonshastighet og større utbytte enn man har oppnådd ved de hittil kjente fremgangsmåter, hvor polymerisasjonen har vært utført uten nærvær av de ovennevnte metallsalter. De kopolymerisater som oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har fremragende egenskaper med hensyn til farve og motstandsevne overfor varmpåvirkning, og de viser seg derfor å være særlig velegnet til fremstilling av fibre og garn hvor man ønsker særlig høy hvithet og stabilitet overfor varme. De oppnådde fibre og garn er velegnet til fremstilling av et hvilket som helst tekstilprodukt.

I det følgende beskrives oppfinnelsen nærmere ved en rekke utførelseseksempler og ved hjelp av tabeller, idet tabell I viser de egenskaper med hensyn til hvithet og varmemotstandsdyktighet som er oppnådd hos polymerisater fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, mens tabell II viser egenskaper hos fibre som er oppnådd fra de ovenstående polymerisater. I tabell I sammenlignes opprinnelig farve og fargens motstandsdyktighet overfor varme hos polymerisater fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med de samme egenskaper hos polymerisater fremstilt uten nærvær av salt under polymerisasjonen. Ved de sammenlignende forsøk ble det anvendt samme initiator og polymerisater med samme viskositet. Det fremgår tydelig av tabellen at de beste egenskaper hos de ferdige polymerisater oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1.

Ved forsøket ble anvendt en 3 liters polymerisasjonsbeholder. I denne ble to vannholdige strømmen kontinuerlig innført som inneholdt henholdsvis 0,6 deler katalysator som består av $K_2S_2O_8$ og 1,38 deler aktivator som består av $KHSO_5$, idet denne siste er delvis nøytralisert av $NaHCO_3$, idet forholdet mellom aktivator og katalysator er 2,3, samt en tredje strøm av monomerer som består av en blanding av 91,9 vektsdeler akrylnitril og 8,1 vektsdeler akrylacetat.

I alt ble det innført 2,3 liter vann pr. time, og mengden av innført monomer utgjør 0,5 liter pr. time.

Reaksjonstemperaturen holdes på ca. 50°C.

Den vannholdige suspensjon av de oppnådde polymerisater tas deretter ut gjennom et overstrømsarrangement, filtreres, vaskes ut gjentatte ganger med vann og deretter med acetone

og til slutt igjen med vann for å eliminere alle urenheter og ikke-omsatt monomer, hvorefter produktet tørres i en ovn ved 80°C i 12 timer. Under standardbetingelser for polymerisasjon oppnås ca. 350—400 g kopolymer i hvilket akrylnitrilet og vinylacetatet kopolymeriseres i forholdet 93:7. Følgende egenskaper ble målt på det oppnådde kopolymerisat:

1) Grenseviskositet uttrykt i cm^3/g .

2) Opprinnelig farve hos polymerisatet. Farven gjengis ved hjelp av C.I.E.-systemet. I dette system uttrykkes farven ved hjelp av den dominerende bølglengde (som betegnes LOD), renhet (P) og lysstyrke (B) som refererer til standardbelysning C (lyskilden svarer til et sort legeme ved 6200°K).

$$\frac{B - 1,8 p^2 - 9,6}{W} = 0,00825$$

i hvilken B = lysstyrke,

p = renhet multiplisert med en korrekasjonsfaktor $F = f(\text{LOD})$. Med hensyn til ovenstående formel henvises til Journal of the Optical Society of America, bind 28, side 52 (1938) samt publikasjoner fra The National Bureau of Standards i Paper Trade Journal, bind 103—108, side 38 (1936).

3) Motstandsdyktighet overfor varmpåvirkning. Denne måles ved måling av farveforandringen.

4) Mottagelighet overfor farvestoffer. Denne måles ved den mengde av Sevron Blue 2G-farvestoffet som kan opptas av polymerisatet ved neddykning i en oppløsning som består av 7 g/liter ved 100°C i 2 timer, idet forholdet polymerisat:oppløsning holdes på ca. 1:20.

Resultatet av målingene er vist i tabell I.

Eksempel 2.

Det utføres en polymerisasjon på samme måte som beskrevet i eksempel 1 under anvendelse av 0,6 vektsdeler katalysator og 1,38 vektsdeler aktivator, idet forholdet aktivator:katalysator er 2,3:1. Polymerisasjonen utføres i nærvær av 5 vektsprosent natriumsulfat.

Resultatet av de målinger som ble utført på det ferdige polymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 3.

Det gjennomføres en polymerisasjon på samme måte som i eksempel 1, idet det anvendes 0,4 vektsdeler katalysator og 0,92 vektsdeler aktivator. Forholdet mellom aktivator og katalysator er således 2,3:1. Polymerisasjonen utføres i nærvær av 3 vektsprosent natriumsulfat.

Resultatene av de målinger som ble utført på det oppnådde polymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 4.

Det ble utført en polymerisasjon som i eksempel 1 under anvendelse av 0,4 vektsdeler katalysator og 0,92 vektsdeler aktivator, hvorved

forholdet aktivator:katalysator er 2,3:1 som i de foregående eksempler. Polymerisasjonen utføres i nærvær av 6 pst. magnesiumsulfat.

Resultatet av de målinger som ble utført på det oppnådde polymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 5.

Det ble utført en polymerisasjon som i eksempel 1 under anvendelse av 0,5 vektsdeler katalysator og 1,15 vektsdeler aktivator, med et aktivator:katalysator-forhold på 2,3:1. Polymerisasjonen utføres i nærvær av 4 pst. natriumsulfat.

Resultatene av de målinger som ble utført på det oppnådde polymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 6.

Polymerisasjonen gjennomføres som i eksempel 1, idet det innføres 3,8 liter/t vann og 0,385 liter/t monomer under anvendelse av 0,6 vektsdeler katalysator og 1,38 vektsdeler aktivator. Forholdet aktivator:katalysator er 2,3:1. Polymerisasjonen gjennomføres i nærvær av 4 pst. magnesiumsulfat.

De måleresultater som oppnås på det ferdige polymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 7.

I dette eksempel gjennomføres en polymerisasjon i en 3 liters polymerisasjonsbeholder. Denne tilføres en vannholdig strøm som inneholder 0,5 vektsdeler katalysator som består av $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ samt en annen strøm av vann som inneholder 1,5 vektsdeler av en SO_2 -aktivator som delvis er nøytralisert med NaHCO_3 . Forholdet mellom aktivator og katalysator er 3:1. Dessuten tilføres en tredje strøm av monomer som består av en blanding av 90,5 vektsdeler akrylnitril og 9 vektsdeler akrylacetat samt 0,5 vektsdeler kanelsyre. I alt tilføres 2,3 liter vann pr. time og 0,5 liter monomer pr. time.

Reaksjonstemperaturen holdes på ca. 50°C, og den vannholdige suspensjon av oppnådd polymerisat uttas fra reaksjonsbeholderen gjennom en overstrømsanordning. Polymerisatet frafiltres og vaskes ut gjentatte ganger med vann, deretter med acetone og til slutt igjen med vann for å eliminere alle urenheter og ikke-omsatt monomer. Deretter tørres produktet i en passende ovn ved 80°C i 12 timer. Under standardbetingelser for polymerisasjonen oppnås ca. 350 g/t av kopolymerisatet, i hvilket akrylnitril, vinylacetat og kanelsyre viser seg å være polymerisert i forholdet 92,5:7:0,5.

Egenskapene av det ferdige produkt ble målt som i de foregående eksempler, og resultatene er gjengitt i tabell I.

Eksempel 8.

Det utføres en polymerisasjon som beskrevet i eksempel 7 under anvendelse av 0,5 vektsdeler katalysator og 1,51 vektsdeler aktivator. Forholdet aktivator:katalysator var 3:1. Polymerisasjonen utføres i nærvær av 5 pst. magnesiumsulfat.

Resultatene av de målinger som ble utført på det oppnådde polymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 9.

Det utføres en polymerisasjon i en 3 liters polymerisasjonsbeholder. Det tilføres vannholdig strøm som inneholder 0,6 vektsdeler $K_2S_2O_8$ -katalysator og en annen vannholdig strøm som inneholder 1,38 vektsdeler SO_2 -aktivator som er delvis nøytralisert med $NaHCO_3$. Forholdet aktivator:katalysator blir derved 2,3:1. Dessuten tilføres en strøm av monomer som består av 90,5 vektsdeler akrylonitril blandet med 9 vektsdeler vinylacetat og 0,5 vektsdeler kalium-vinylbenzen-sulfonat. I alt tilsettes det 2,3 liter vann pr. time og 0,5 liter monomer pr. time.

Under polymerisasjonen holdes reaksjonstemperaturen på ca. 50°C. Produktet tas ut gjennom et overstrømningsrør i form av en vandig suspensjon av det oppnådde polymerisat. Polymerisatet filtreres fra og vaskes gjentatte ganger med vann og aceton og til slutt med vann for å fjerne alle urenheter og ikke-omsatt monomer, hvorefter produktet tørres i en ovn ved 80°C i 12 timer.

Ved standardpolymerisasjonsbetingelser oppnås det 350 g/t av kopolymerisat, i hvilket akrylonitril, vinylacetat og kalium-vinyl-benzen-sulfonat utgjør henholdsvis 92,5, 7 og 0,5 vektsdeler.

Eksempel 10.

Polymerisasjonen gjennomføres som beskrevet i eksempel 9 under anvendelse av 0,6 vektsdeler katalysator og 1,38 vektsdeler aktivator, hvorved forholdet aktivator:katalysator blir 2,3:1. Polymerisasjonen gjennomføres i nærvær av 5 pst. kaliumsulfat.

Resultatene av målinger utført på det oppnådde kopolymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 11.

En 3 liters polymerisasjonsbeholder tilføres kontinuerlig to vannholdige strømmen som inneholder henholdsvis 0,6 vektsdeler $K_2S_2O_8$ -katalysator og 1,38 vektsdeler SO_2 -aktivator som er delvis nøytralisert med $NaHCO_3$. Forholdet aktivator:katalysator blir derved 2,3:1. Dessuten tilføres samtidig den tredje strøm av monomerer som består av en blanding av 93 vektsdeler akrylonitril og 7 vektsdeler metylmetakrylat. I alt tilsettes vannet med en hastighet på 2,3 liter/t og monomeren med en hastighet på 0,5 liter/t.

Reaksjonstemperaturen holdes på ca. 50°C. Produktet tas ut gjennom et overstrømningsrør i form av en suspensjon av det oppnådde polymerisat. Polymerisatet filtreres fra og vaskes med vann, aceton og igjen med vann for å fjerne alle fremmede urenheter og ikke-omsatt monomer, hvorefter produktet tørres i en ovn ved 80°C i 12 timer.

Under standardbetingelser for polymerisasjonen oppnås 350 g/t av et kopolymerisat som

viser seg å bestå av akrylnitril og metakrylat i forholdet 93:7.

Resultatene av målinger utført på det oppnådde kopolymerisat er gjengitt i tabell I.

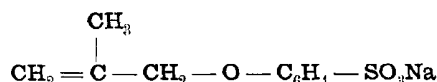
Eksempel 12.

Det gjennomføres en polymerisasjon som beskrevet i eksempel 11 under anvendelse av 0,6 vektsdeler aktivator og med et forhold aktivator:katalysator på 2,3:1. Polymerisasjonen utføres i nærvær av 5 pst. natriumsulfat.

Resultater av målinger utført på det oppnådde kopolymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 13.

Det utføres en polymerisasjon i en 3 liters beholder. To vannholdige strømmen, hvor den ene inneholder 0,8 vektsdeler $K_2S_2O_8$ -katalysator og den andre inneholder 0,8 vektsdeler SO_2 -aktivator som er delvis nøytralisert med $NaHCO_3$, idet forholdet aktivator:katalysator er 1:1, samt en tredje strøm av monomer som består av 90,5 vektsdeler akrylnitril, 9 vektsdeler vinylacetat og 0,5 vektsdeler para-methyl-allyl-ether av natrium-benzen-sulfonat med formelen:



Under polymerisasjonen tilføres de ovenstående strømmen kontinuerlig med en slik hastighet at vann tilføres med hastigheten 2,3 liter/t og monomer tilføres med hastigheten 0,5 liter/t. Reaksjonstemperaturen holdes på ca. 50°C.

Produktet tas ut gjennom et overstrømningsrør i form av en vandig suspensjon av det oppnådde polymerisat. Polymerisatet filtreres fra og vaskes gjentatte ganger med vann og aceton og til slutt med vann for å fjerne alle fremmede urenheter og ikke-omsatt monomer, hvorefter produktet tørres i en ovn i 12 timer ved 80°C.

Under standardbetingelser for polymerisasjonen oppnås ca. 350 g/t kopolymerisat som viser seg å bestå av akrylonitril, vinylacetat og para-methyl-allyl-etheren av natrium-benzen-sulfonat i følgende forhold 92,5:7:0,5.

Resultatene av målinger utført på det oppnådde kopolymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 14.

Polymerisasjonen gjennomføres som beskrevet i eksempel 13 under anvendelse av 0,8 vektsdeler aktivator, hvorved forholdet aktivator:katalysator blir 1:1. Polymerisasjonen gjennomføres i nærvær av 5 pst. natriumsulfat.

Resultatet av målinger utført på det oppnådde kopolymerisat er gjengitt i tabell I.

Eksempel 15.

Prøver av de polymerisater som er fremstilt i eksemplene 1—14 ble anvendt til fremstilling

av fibre ved på vanlig måte å spinne oppløsnings-
gene i dimethylformamid ved en våt prosess.

Egenskapene hos de derved oppnådde fibre
er gjengitt i tabell II. Mottageligheten overfor
farvestoff er uttrykt ved den mengde av «Sevron
Blue 26» farvestoff som absorberes av fibre
etter 3 timers kokning ved 100°C i en 26-vektss-
prosent oppløsning.

Tabell I

Eks. nr.	Omsetningsgrad %	Grenseviskositet (ml/g)	Opprinnelig farve		Motstandsevne overfor varme		Mottagelighet for farvestoff
			IP	B	Δ IP	Δ B	
1	68,5	149	98,5	94,7	10,5	15,2	10,2
2	70	151	99,1	94	7,1	9,6	10,5
3	69,2	168	99,4	95,2	8,4	10	10
4	75	159	99,7	96	8,5	7	9,8
5	70	150	99,4	96,1	9,2	11	10,2
6	75	129	99,2	94,9	9,1	7,3	11,4
7	71	154	98,2	94,4	19,1	26	16,5
8	74	162	99	94,8	12,9	12,3	16,2
9	68	148	98,6	94,8	11,2	16	15,6
10	79,6	141	99,2	95,6	9,8	10,6	15,4
11	71	160	98,8	94,5	13,2	21,5	9,7
12	74	148	99,1	95,3	9,5	11	9,8
13	67,8	154	98,8	95,3	12,2	16,6	14,9
14	81,1	138	99,1	95,5	10,5	11,6	15,4

Tabell II

Eks. nr.	Anvendt polymer	Mottage- lighet for farve- stoff	LOD	IP	B	Δ IP	Δ B	Styrke	Bruddforlengelse
15	pol. fra eks. 1	7%	575	92,6	76	3,4	3,7	2,8	30
16	» 2	6,8	574	92,8	76	2,1	2,2	3	33
17	» 3	7	575	92,7	76,1	1,8	1,6	2,95	29
18	» 4	6,5	576	93,8	77,5	2,1	0,5	3,1	32,9
19	» 5	6,8	575	93,1	76,3	2,2	1,9	3	31
20	» 6	7	577	93,7	77,2	1,9	0,7	3,1	32
21	» 7	14,5	578	91,3	74,2	5,8	4,1	2,95	33,4
22	» 8	14,7	575	92,9	78	2,8	2	2,7	31,8
23	» 9	14,2	574	92,5	74,1	3,9	3	2,9	34
24	» 10	14	573	93,3	77,2	2,7	2,2	3	31
25	» 11	7,2	574,8	92,8	77,1	3,4	3,4	2,9	33
26	» 12	7,6	575	93	77,6	2,5	1,8	3	34
27	» 13	14,4	573,7	92,5	73,8	4,1	2,8	2,7	33
28	» 14	14,5	574,5	94,2	77,4	2,5	2	2,9	31

Patentkrav:

Fremgangsmåte for fremstilling av kopoly-
mere som inneholder minst 85 vektprosent akryl-
nitril, hvor akrylnitril kopolymeriseres i nær-
vær av salter med en eller flere vinylkomono-
mere som har en sidegruppe av sterisk betyde-
lige dimensjoner eller med en eller flere vinyl-
komonomere med frie syregrupper eller med
begge typer av vinyl-komonomere, under anven-
delse av et redox-system som katalysator, ka-

rakterisert ved at polymerisasjonen ut-
føres i nærvær av 3—7 vektprosent, beregnet
på de monomere, av natriumsulfat, kaliumsulfat
eller magnesiumsulfat.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 105 188.
Britisk patent nr. 727 827, 762 390 og 855 767.
U.S. patent nr. 2 356 767, 2 648 647 og 2 661 345.