

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1004992

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1004992

22 Ingediend: 14.01.97

51 Int.Cl.⁶
C08F4/72, C07F7/00, C08F4/58,
C08F4/606

41 Ingeschreven:
15.07.98

47 Dagtekening:
15.07.98

45 Uitgegeven:
01.09.98 I.E. 98/09

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

72 Uitvinder(s):
Maurits Frederik Hendrik van Tol te Sittard
Adrianus Hendricus Joseph Franciscus de
Keijzer te Almere
Gerhard Wilhelm Klumpff te Amstelveen

74 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

54 Toepassing van verbindingen die Si, Ge, Sn of Pb bevatten als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

57 De uitvinding heeft betrekking op de toepassing van een verbinding volgens de formule XR_n of van een verbinding volgens de formule $[XR_n]-[Y]^+$, waarin X Si, Ge, Sn of Pb is, R waterstof of een alkyl, aryl, arylkyl of alkylarylgroep is, en Y een kation is, als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.
De uitvinding heeft tevens betrekking op een verbinding volgens de formule $[XR_n]-[Y]^+$.

NL C 1004992

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

TOEPASSING VAN VERBINDINGEN DIE Si, Ge, Sn of Pb
5 BEVATTEN ALS COKATALYSATOR BIJ DE
POLYMERISATIE VAN OLEFINEN

10 De uitvinding betreft de toepassing van
verbindingen die Si, Ge, Sn of Pb bevatten als
cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

Bij de polymerisatie van olefinen is meestal
naast een overgangsmetaalkatalysator een cokatalysator
nodig om een actief katalysatorsysteem te verkrijgen.

15 Vanaf de vijftiger jaren worden Ziegler-Natta
katalysatoren toegepast bij de polymerisatie van
olefinen. Voor het goed verlopen van
olefinepolymerisaties met deze Ziegler-Natta
katalysatoren is het toevoegen van cokatalysatoren
20 noodzakelijk. In combinatie met Ziegler-Natta
katalysatoren worden veelal aluminium-bevattende
cokatalysatoren toegepast, zoals bijvoorbeeld
diethylaluminiumchloride.

Recent worden ook andersoortige
25 overgangsmetaalkatalysatoren, zoals bijvoorbeeld
metalloceenkatalysatoren, toegepast bij de
polymerisatie van olefinen. Voor het goed verlopen van
olefinepolymerisaties met metalloceenkatalysatoren is
het ook noodzakelijk een cokatalysator te gebruiken. In
30 combinatie met metalloceenkatalysatoren worden als
cokatalysator vaak aluminoxanen, Lewiszuren of
ioncomplexen als cokatalysatoren toegepast. Een
voorbeeld van een aluminoxaan is methylaluminoxaan
(MAO).

35 Voorbeelden van Lewiszuren zijn boranen,
zoals bijvoorbeeld tris(pentafluorofenyl)boraan, en
voorbeelden van ioncomplexen zijn boraten, zoals

bijvoorbeeld dimethylaniliniumtetrakis-
(pentafluorofenyl)boraat, trifenylcarbeniumtetrakis-
(pentafluorofenyl)boraat en trityltetrakis(3,5-
trifluoromethylfenyl)boraat.

5 Dergelijke boor-bevattende cokatalysatoren worden
bijvoorbeeld beschreven in EP-A-426.637, EP-A-277.003
en EP-A-277.004.

Het toepassen van aluminoxanen als
cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen met
10 behulp van een metallocceenkatalysator heeft als nadeel
dat een zeer grote overmaat van het aluminoxaan ten
opzichte van de metallocceenkatalysator moet worden
toegepast om een actief katalysatorsysteem te
verkrijgen. Hierdoor bevat het geproduceerde
15 polyolefine een hoge aluminiumconcentratie, waardoor
uitwassen van het aluminium uit het polyolefine vaak
noodzakelijk is.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van
een groep van cokatalysatoren, die kunnen worden
20 toegepast in combinatie met een overgangsmetaal-
katalysator bij de polymerisatie van olefinen, die dit
nadeel niet bezit.

De uitvinding betreft het toepassen van
verbindingen volgens de formule XR_4 , waarin X Si, Ge,
25 Sn of Pb is, R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl
of alkylarylgroep is, of van verbindingen volgens de
formule $[XR_3]^- [Y]^+$, waarin X Si, Ge, Sn of Pb is, R
waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is en Y een kation is,
30 als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen.

Hierdoor wordt bereikt dat een actief
katalysatorsysteem, bestaande uit een overgangsmetaal-
katalysator en als cokatalysator een van de
verbindingen volgens de uitvinding, wordt verkregen dat
35 geschikt is voor de polymerisatie van olefinen. Als de
verbindingen volgens de uitvinding als cokatalysator
voor de polymerisatie van olefinen worden toegepast, is

de hoeveelheid van de cokatalysator die moet worden toegepast ten opzichte van de overgangsmetaalkatalysator veel lager dan bij de toepassing van een aluminoxaan als cokatalysator.

5 Een verder voordeel van de toepassing van de verbindingen volgens de uitvinding als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen is dat het toepassen van deze verbindingen in de regel goedkoper is dan het toepassen van aluminoxanen of boraten.

10 Als cokatalysator geschikte verbindingen zijn verbindingen volgens de formule XR_4 en verbindingen volgens de formule $[XR_5]^- [Y]^+$.

X is een atoom uit groep 14 van het Periodiek Systeem der Elementen en kan worden gekozen uit Si, Ge, Sn en 15 Pb. Bij bijzondere voorkeur is X Si, omdat Si niet toxisch is.

Hier en hierna wordt onder het Periodiek Systeem der Elementen verstaan het Periodiek Systeem dat is weergegeven aan de binnenzijde van de omslag van 20 het Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition, 1989/1990 (New IUPAC Notation).

De R-groepen kunnen gelijk of verschillend zijn en kunnen worden gekozen uit waterstof en alkyl, aryl, arylalkyl of alkylarylgroepen. Bij voorkeur is de R- 25 groep een koolwaterstofgroep bevattende 1-20 koolstofatomen.

Voorbeelden van geschikte R-groepen zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, hexyl, decyl en fenyl. Ook kunnen 2 R-groepen tesamen een gebrugde R_2 - 30 groep vormen, zoals bijvoorbeeld een bifenyl-2,2'-diylgroep en een difenyl-2,2'-diylmethaangroep.

Bij voorkeur vormen tenminste 2 R-groepen tesamen een gebrugde arylgroep. Bij bijzondere voorkeur bevat de verbinding volgens de formule XR_4 of $[XR_5]^- [Y]^+$ 2 van 35 dergelijke gebrugde arylgroepen.

Het kation Y, is bijvoorbeeld een Bronsted zuur dat een proton kan doneren, een kation van een alkalimetaal of

een carbeen.

Voorbeelden van kationen zijn Li^+ , K^+ , Na^+ , H^+ ,
trifenylicarbenium, anilinium, guanidinium, glycinium,
ammonium of een gesubstitueerd ammonium kation, waarin
5 ten hoogste 3 waterstofatomen zijn vervangen door een
hydrocarbyl radicaal met 1-20 koolstofatomen, of een
gesubstitueerd hydrocarbyl radicaal met 1-20
koolstofatomen, waarin 1 of meer van de waterstofatomen
vervangen zijn door een halogeen atoom, fosfonium
10 radicalen, gesubstitueerde fosfonium radicalen, waarin
ten hoogste 3 waterstofatomen vervangen zijn door een
hydrocarbyl radicaal met 1-20 koolstofatomen of een
gesubstitueerd hydrocarbyl radicaal met 1-20
koolstofatomen, waarin 1 of meer van de waterstofatomen
15 vervangen zijn door een halogeen atoom.
Bij voorkeur is het kation dimethylanilinium,
trifenylicarbenium of Li^+ .

Verbindingen volgens de formule XR_4 en
silicaten met 5 substituenten zijn bijvoorbeeld bekend
20 uit 'The chemistry of organic silicon compounds, E.S.
Patai et al, Wiley and Sons, 1989'.

Anionische organosilicaten zijn voor het eerst
aangetoond in Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, no.
10. In deze publicatie worden lithium(2,2'-
25 bifenyldiyltrimethylsilicaat).4THF, lithium(2,2'-
bifenyldiyl-dimethylfenylsilicaat).4THF, lithium(2,2'-
bifenyldiyl-dimethyl-t-butylsilicaat).4THF en
lithium(pentafenylsilicaat).4HMPA genoemd. (THF is
tetrahydrofuraan en HMPA is hexamethylfosfortriamide.)
30 De mogelijke toepassing van deze silicaten als
cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen wordt
niet genoemd noch gesuggereerd.

De bovengenoemde verbindingen volgens de formule XR_4
zijn bijvoorbeeld te synthetiseren volgens de
35 synthesesmethoden beschreven in de bovengenoemde
publicaties.

Ook kunnen de verbindingen volgens de uitvinding op

drager worden toegepast als cokatalysator bij de polymerisatie van olefinen. Als geschikt dragermateriaal kunnen SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 en polymeerdeeltjes, zoals polystyreenbolletjes, worden genoemd. Deze dragermaterialen kunnen ook worden gemodificeerd met bijvoorbeeld silanen en/of aluminoxanen en/of aluminiumalkylen. De gedragen cokatalysatoren kunnen vooraf aan de polymerisatie worden gesynthetiseerd, maar kunnen ook in situ worden gevormd.

Als katalysator voor de polymerisatie van olefinen zijn overgangsmetaalkatalysatoren geschikt. Voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn bijvoorbeeld beschreven in US-A-5.096.867, WO-A-92/00333, EP-A-347.129, EP-A-344.887, EP-A-129.368, EP-A-476.671, EP-A-468.651, EP-A-416.815, EP-A-351.391, EP-A-351.392, EP-A-423.101, EP-A-503.422, EP-A-516.018, EP-A-490.256, EP-A-485.820, EP-A-376.154, DE-A-4.015.254, WO-A-96/13529, EP-A-530.908, WO-A-94/11406, EP-A-672.676 en WO-A-96/23010. Ook overgangsmetaalkatalysatoren die metalen uit groep 3 van het Periodiek Systeem der Elementen en de lanthaniden bevatten, kunnen worden toegepast. Gedragen overgangsmetaalkatalysatoren kunnen worden toegepast. Als geschikt dragermateriaal kunnen SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 en polymeerdeeltjes, zoals polystyreenbolletjes, worden genoemd. Deze dragermaterialen kunnen ook worden gemodificeerd met bijvoorbeeld silanen en/of aluminoxanen en/of aluminiumalkylen. De gedragen overgangsmetaalkatalysatoren kunnen vooraf aan de polymerisatie worden gesynthetiseerd, maar kunnen ook in situ worden gevormd. Bij voorkeur worden metalloceenkatalysatoren toegepast. Metalloceenkatalysatoren kenmerken zich door de aanwezigheid van een of meerdere π -gebonden liganden, zoals voorbeeld cyclopentadien- (Cp) of aan

cyclopentadien verwante liganden, zoals bijvoorbeeld indeen en fluoreen in de overgangsmetaalkatalysator.

Bij bijzondere voorkeur wordt een overgangsmetaalkatalysator toegepast, waarin het
5 overgangsmetaal zich in een gereduceerde oxidatietoestand bevindt, zoals beschreven in WO-A-96/13529.

De polymerisatie van olefinen, bijvoorbeeld etheen, propeen, buteen, hexeen, octeen en mengsels
10 daarvan en combinaties met dieenen kunnen worden uitgevoerd in aanwezigheid van een overgangsmetaalkatalysator en de cokatalysator volgens de uitvinding. Ook kan het bovenbeschreven katalysatorsysteem worden toegepast voor de
15 polymerisatie van vinylaromatische monomeren, zoals bijvoorbeeld styreen en p-methylstyreen, voor de polymerisatie van polaire vinylmonomeren, zoals bijvoorbeeld alcoholen, amines, alkyl halides, ethers, amides, imines en anhydrides, en voor de polymerisatie
20 van cyclische olefines, zoals bijvoorbeeld cyclobuteen, cyclopenteen, cyclohexeen, cyclohepteen, cycloocteen, norborneen, dimethanoctahydronaftaleen en gesubstitueerde norbornenen.

De hoeveelheid cokatalysator die wordt toegepast ten
25 opzichte van de hoeveelheid overgangsmetaalkatalysator (mol:mol) is normaliter 1:100-1000:1, bij voorkeur 1:5-250:1.

De polymerisaties kunnen op de daarvoor bekende wijze worden uitgevoerd en de toepassing van de cokatalysator
30 volgens de uitvinding maakt geen wezenlijke aanpassing van deze werkwijzen noodzakelijk. De bekende polymerisaties worden uitgevoerd in suspensie, solutie, emulsie, gasfase of als bulkpolymerisatie.

Voor toepassing van de cokatalysator in suspensie- of
35 gasfasepolymerisatie verdient het de voorkeur om de overgangsmetaalkatalysator of de cokatalysator volgens de uitvinding op een dragermateriaal toe te passen. Ook

kunnen zowel de katalysator als de cokatalysator op drager worden toegepast.

De polymerisaties worden uitgevoerd bij temperaturen tussen -50°C en $+350^{\circ}\text{C}$. Bij voorkeur tussen 50°C en 250°C

Toegepaste drukken liggen in het algemeen tussen atmosferische druk en 250 MPa; voor bulkpolymerisaties meer in het bijzonder tussen 50 en 250 MPa, voor de overige polymerisatieprocessen tussen 0,5 en 25 MPa.

Als verdeel- en oplosmiddelen kunnen bijvoorbeeld gesubstitueerde en ongesubstitueerde koolwaterstoffen worden toegepast, zoals pentaan, heptaan en mengsels daarvan. Ook aromatische, eventueel geperfluoreerde koolwaterstoffen komen in aanmerking. Eveneens kan een in de polymerisatie te gebruiken monomeer als verdeelmiddel toegepast worden.

C O N C L U S I E S

1. Toepassing van een verbinding volgens de formule
5 XR_4 , waarin
X Si, Ge, Sn of Pb is en
R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is, als cokatalysator bij de
polymerisatie van olefinen.
- 10 2. Toepassing van een verbinding volgens de formule
 $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin
X Si, Ge, Sn of Pb is,
R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is en
15 Y een kation is, als cokatalysator bij de
polymerisatie van olefinen.
3. Toepassing volgens een der conclusies 1-2, met het
kenmerk, dat tenminste 2 R-groepen tesamen een
gebrugde arylgroep vormen.
- 20 4. Werkwijze voor de polymerisatie van olefinen door
olefinen onder polymerisatiecondities in contact
te brengen met een overgangsmetaalkatalysator en
een cokatalysator, met het kenmerk, dat de
cokatalysator een verbinding is volgens de formule
25 XR_4 , waarin X Si, Ge, Sn of Pb is en R waterstof
of een alkyl, aryl, arylalkyl of alkylarylgroep
is.
5. Werkwijze voor de polymerisatie van olefinen door
olefinen onder polymerisatiecondities in contact
30 te brengen met een overgangsmetaalkatalysator en
een cokatalysator, met het kenmerk, dat de
cokatalysator een verbinding is volgens de formule
 $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin
X Si, Ge, Sn of Pb is,
35 R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of
alkylarylgroep is en
Y een kation is.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 4-5, met het kenmerk, dat de overgangsmetaalkatalysator een metallocceenkatalysator is.
- 5 7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de overgangsmetaalkatalysator een overgangsmetaal bevat dat zich in een gereduceerde oxidatietoestand bevindt.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 4-7, met het kenmerk, dat tenminste 2 R-groepen tesamen een 10 gebrugde arylgroep vormen.
- 9 Verbinding volgens de formule $[XR_5]^- [Y]^+$, waarin X Si, Ge, Sn of Pb is, R waterstof of een alkyl, aryl, arylalkyl of alkylarylgroep is en 15 Y een kation is, waarin de verbindingen lithium(2,2'-bifenyldiyltrimethylsilicaat).4THF, lithium(2,2'-bifenyldiyl dimethylfenylsilicaat).4THF, lithium(2,2'-bifenyldiyl dimethyl-t-butylsilicaat).4THF en lithium(pentafenylsilicaat).4HMPA worden uitgesloten. 20

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9086NL
Nederlandse aanvrage nr. 1004992	Indieningsdatum 14 januari 1997
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28789 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl. ⁶ : C 08 F 4/60, C 08 F 10/00, C 07 F 7/08	
II. ONDERZOCHE TE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl. ⁶ :	C 08 F, C 07 F
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004992

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08F4/60 C08F10/00 C07F7/08

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C08F C07F

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
E	EP 0 780 405 A (ENICHEM) 25 Juni 1997 zie voorbeeld 1 zie conclusie 1 ---	1,4,6
X	FR 1 134 740 A (EI DU PONT DE NEMOURS) 17 April 1957 zie conclusie 1 zie voorbeelden 7,8	1,4
A	zie voorbeelden 12-17 ---	2,9
X	US 3 332 927 A (COTTINGHAM ROBERT) 25 Juli 1967 zie voorbeeld 4 zie conclusie 1 zie bladzijde 1, kolom 2, regel 57 - regel 72 ---	1,4
	-/--	

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- 'A' document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- 'E' eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- 'L' document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- 'O' document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- 'P' document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- 'T' later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- 'X' document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- 'Y' document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- '&' document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

10 September 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Fischer, B

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1004992

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 3 166 547 A (LOEB WILLIAM) 19 Januari 1965 zie kolom 5; voorbeeld III ---	1,4
X	US 2 992 190 A (MACMILLAN BRUCE) 11 Juli 1961 zie kolom 3; voorbeeld I ---	1,4
A	TETRAHEDRON LETTERS, deel 32, nr. 18, 1991, bladzijden 2049-2052, XP002039927 TOKITOH N: zie het gehele document zie bladzijde 2050; figuur 1 zie intermediate 3 -----	9

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1004992

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 780405 A	25-06-97	CA 2191361 A	22-06-97
FR 1134740 A	17-04-57	BE 554475 A	
		BE 578864 A	
		DE 1150817 B	
		DE 1154632 B	
		FR 75736 E	
		FR 1197613 A	02-12-59
		GB 776326 A	
		GB 778639 A	
		GB 865743 A	
		IT 544926 A	
		IT 549009 A	
		US 2872439 A	03-02-59
		US 2905645 A	22-09-59
		US 2953531 A	20-09-60
		US 2968650 A	17-01-61
		US 3047513 A	31-07-62
		US 3085084 A	09-04-63
		US 3118864 A	21-01-64
		US 3541074 A	17-11-70
US 3332927 A	25-07-67	GEEN	
US 3166547 A	19-01-65	GEEN	
US 2992190 A	11-07-61	GEEN	