



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1008339A3
INDIENINGSNUMMER : 09400449
Internat. klassif. : B01J C07C
Datum van verlening : 02 April 1996

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
03 Mei 1994 te 10u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA
Geleen NEDERLAND.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : HETEROGENE METATHESEKATALYSATOR.

UITVINDER(S) : Verpoort Francis Walter Cornelius, Zandstraat 34, B-8810 Lichtervelde
(BE);Verdonck Ludo Cyriel Gustaaf Cornelis, Landuitstraat 6B, B-9810 Nazareth
(BE);Bossuyt Antoine Remi Joseph, Vrijheidsstraat 93, B-8530 Harelbeke (BE)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 02 April 1996
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

L. WUYTS
ADRESBUREAU

HETEROGENE METATHESEKATALYSATOR

De uitvinding heeft betrekking op een heterogene
5 metathesekatalysator bevattende een drager, een
metaalverbinding waarin het metaal is gekozen uit de groep
bestaande uit rhenium, molybdeen en wolfraam en een
promotor. De uitvinding heeft tevens betrekking op een
werkwijze voor de metathese van olefinen.

10 Een metathese is een reactie waarbij olefinen
omgezet worden naar andere olefinen met een verschillend
molecuulgewicht door uitwisseling tussen olefinemoleculen
van groepen die zich aan de dubbele binding van het
olefinemolecuul bevinden. Bijvoorbeeld wordt 2-penteen
15 door metathese omgezet naar 2-buteen en 3-hexeen tot aan
de instelling van het reactie-evenwicht. Bij een
heterogene metathesekatalysator is de voor metathese
katalytisch actieve metaalverbinding aangebracht op het
oppervlak van een vaste drager, waardoor de katalysator
20 gemakkelijk af te scheiden is van het reactiemengsel.

De kwaliteit van een metathesekatalysator wordt
voornamelijk gekarakteriseerd door de activiteit, de
totale conversie en de stabiliteit. Met activiteit wordt
hier en hierna bedoeld de initiële conversiesnelheid van
25 de metathesereactie, met conversie wordt bedoeld de
procentuele omzetting van het uitgangsolefine naar de
eindprodukten, met totale conversie wordt bedoeld de
conversie bij instelling van een reactie-evenwicht, met
stabiliteit wordt bedoeld de mate waarin de activiteit de
30 katalysator onder de condities van de metathesereactie op
een acceptabel nivo blijft.

Bekende heterogene metathesekatalysatoren
bevatten naast de drager en de katalytisch actieve
metaalverbinding vaak promotoren om de kwaliteit van de
35 katalysator te verbeteren.

In EP-A-0.152.112 is een dergelijke heterogene
metathesekatalysator beschreven welke bestaat uit een

wolfraamoxide op een silica drager welke een titaniumhoudende verbinding bevat als promotor ter verhoging van de activiteit van de katalysator.

Nadelen van de bekende heterogene

- 5 metathesekatalysator zijn dat de activiteit laag is en dat de temperatuur waarbij de katalysator actief is erg hoog is (300-500°C).

Het doel van de uitvinding is het verschaffen van een heterogene metathesekatalysator die een hogere
10 activiteit vertoont en/of bij lage temperaturen actief is.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de promotor bestaat uit een niobiumverbinding.

Gebleken is dat de heterogene metathese-
katalysator volgens de uitvinding (hierna 'katalysator
15 volgens de uitvinding' genoemd) zelfs bij kamertemperatuur een zeer hoge activiteit, een hoge totale conversie en een goede stabiliteit vertoont. Verder is gebleken dat de katalysator volgens de uitvinding zeer geschikt is voor ringopeningmetathesepolymerisatie en voor
20 acyclische dieenmetathese.

In Catalysis Today, 8 (1990), 1-11 (Tanabe) wordt het gebruik van niobium en niobiumverbindingen beschreven als katalysator of als component in een katalysator voor diverse reacties. Er is echter niet
25 beschreven dat niobium als promotor actief kan zijn in metathesereacties. In het bijzonder wordt hier niet beschreven dat een niobiumverbinding gebruikt kan worden in combinatie met een drager en een katalytische metaalverbinding waarin het metaal is gekozen uit de groep
30 bestaande uit rhenium, molybdeen en wolfram.

In J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1993), 361-362 wordt een metathesekatalysator beschreven waarin de drager volledig bestaat uit niobiumoxide (Nb_2O_5) waarop een wolfraamalkylideenverbinding is aangebracht. Deze
35 metathesekatalysator heeft een lage activiteit in vergelijking met de katalysator volgens de uitvinding.

De niobiumverbinding kan in de katalysator

volgens de uitvinding op verschillende manieren zijn
aangebracht. De niobiumverbinding kan bijvoorbeeld zijn
aangebracht op een katalysator waarbij de katalytisch
actieve metaalverbinding direct is aangebracht op de
5 drager.

Met de meeste voorkeur is in de katalysator
volgens de uitvinding het oppervlak van de drager
gemodificeerd doordat het geheel of gedeeltelijk is bedekt
met een laag van een niobiumverbinding en waarbij het
10 oppervlak van de aldus gemodificeerde drager geheel of
gedeeltelijk is bedekt met een laag van de
metaalverbinding. Bij voorkeur is hierbij de laag van de
niobiumverbinding een niobiumzure monolaag. In deze
uitvoeringsvorm heeft de katalysator volgens de uitvinding
15 een bijzonder hoge activiteit. Met een monolaag is wordt
hier en hierna bedoeld een laag met een dikte ongeveer
gelijk aan de afmeting van één molecuul.

Op zich is uit Catalysis Today, 8 (1990) 57-66
(Shirai et. al.) een katalysator bekend welke bestaat uit
20 silica dat is bedekt met een niobiumverbinding. Hierin
wordt beschreven dat deze katalysator gebruikt kan worden
als katalysator voor dehydrogenering, dehydratatie en
verestering van ethanol. Er is niet beschreven dat deze
katalysator, in combinatie met een metaalverbindingen
25 waarin het metaal is gekozen uit de groep bestaande uit
rhenium, molybdeen en wolfram, gebruikt kan worden als
heterogene metathesekatalysator.

De drager in de katalysator volgens de
uitvinding is een vaste stof met een groot specifiek
30 oppervlak. Het specifieke oppervlak van de (al of niet
gemodificeerde) drager bedraagt bij voorkeur tenminste 50
 m^2/g . Om een hoge activiteit te verkrijgen is het
specifieke oppervlak bij voorkeur groter dan $150 \text{ m}^2/\text{g}$ en
met nog meer voorkeur groter dan $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Bij voorkeur
35 wordt als drager een metaaloxide gebruikt. Geschikte
dragers bestaan uit een of meer van de dragermaterialen
gekozen uit de groep bestaande uit silica, alumina,

magnesia, titania, zirconia of mengoxides daarvan. Met de meeste voorkeur bestaat de drager in hoofdzaak uit silica. Bij voorkeur heeft het oppervlak van het silica een gehalte hydroxylgroepen van 2-5 OH per nm². Met meer
5 voorkeur is het gehalte hydroxylgroepen aan het oppervlak groter dan 3 en met nog meer voorkeur groter dan 4,5 OH per nm². Het voordeel hiervan is een hogere activiteit van de katalysator volgens de uitvinding. In het bijzonder kan zo een hoge bedekkingsgraad van de laag van de
10 niobiumverbinding op het oppervlak van de drager gerealiseerd worden.

Bij voorkeur is de laag van de metaalverbinding een monolaag welke het oppervlak van de al of niet met een niobiumverbinding gemodificeerde drager bij voorkeur
15 geheel bedekt. Hierdoor wordt een grotere activiteit verkregen. De hoeveelheid metaalverbinding in de katalysator bedraagt bij voorkeur 1 tot 10 gew.%, met meer voorkeur 3 tot 8 gew.% en met de meeste voorkeur 4 tot 8 gew.% (ten opzichte van het gewicht van de drager, de
20 niobiumverbinding en de metaalverbinding).

Bij voorkeur is in de katalysator volgens de uitvinding het metaal in de metaalverbinding wolfram. Gebleken is dat de voordelen van de uitvinding beter tot uitdrukking komen met wolfram.

25 Bij voorkeur wordt de katalysator volgens de uitvinding geactiveerd door reactie met een alkylerende organometaalverbinding (hierna activator genoemd). Het voordeel hiervan is dat de katalysator een hoge activiteit heeft bij lagere temperaturen. Een verder voordeel is dat
30 deze activering bij lage temperatuur kan worden uitgevoerd. Hierdoor bestaat minder risico dat eventueel aanwezige temperatuurgevoelige organische liganden van de katalytisch actieve metaalverbinding afgesplitst worden.

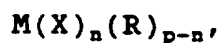
Goede resultaten worden bereikt met als
35 activator een aluminiumalkyl-verbinding of een Grignardverbinding. Met de meeste voorkeur is de activator een isobutyl-aluminiumdihalogenide.

Bij voorkeur wordt de katalysator geactiveerd kort vóór dat deze in contact wordt gebracht met het olefine. De hoeveelheid activator is bij voorkeur meer dan 0,01 mmol en bij voorkeur minder dan 2 mmol per 100 mg katalysator. Bij voorkeur is de hoeveelheid minder dan 1 en met de meeste voorkeur minder dan 0,5 mmol per 100 mg katalysator. De molverhouding activator ten opzichte van de hoeveelheid katalytisch actief metaal is bij voorkeur groter dan 1 en bij voorkeur kleiner dan 200, met meer voorkeur kleiner dan 100 en met de meeste voorkeur kleiner dan 75. Gebleken is dat een te grote hoeveelheid activator organometaalverbinding een negatieve invloed kan hebben op de activiteit van de katalysator. De optimale hoeveelheid is door de vakman eenvoudig vast te stellen.

Indien de activiteit van de katalysator volgens de uitvinding tijdens de metathesereactie teruggelopen is kan deze activiteit weer worden verhoogd door een nieuwe toevoeging van activator aan de katalysator.

Voor de metaalverbinding in de katalysator volgens de uitvinding komen verscheidene verbindingen in aanmerking. Goede resultaten worden behaald met metaaloxiden, metaalhalogeniden en organometaalcomplexen. Bij voorkeur bevat de metaalverbinding een of meer organische liganden zoals alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, carbonyl, alkylideen of π -gebonden koolwaterstoffen. Het is gebleken dat een de katalysator volgens de uitvinding waarin de metaalverbinding een of meer organische liganden bevat een hoge activiteit heeft bij een lagere temperatuur.

Bij voorkeur is in de katalysator volgens de uitvinding de metaalverbinding op de drager aangebracht door reactie met een organometaalcomplex met de formule:



35

waarin:

M : W, Re, Mo

X : halogeen

R : al of niet verschillende groepen gekozen uit de groep bestaande uit alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, carbonyl, alkylideen of π -gebonden koolwaterstoffen.

5 n = 1 tot (p-1), p = 5 of 6.

Afhankelijk van de aard van de aan het metaal verbonden groepen en de reactiecondities kunnen in de katalysator verkrijgbaar door bovengenoemde reactie 1 tot 3 (meestal 2) van de X- of R-groepen afgesplitst zijn en
10 vervangen door een binding met de drager. Daarnaast kunnen nog verdere X- of R-groepen afgesplitst zijn.

Bij voorkeur zijn in de katalysator zoals verkrijgbaar door bovengenoemde reactie de eventueel nog aanwezige halogeenliganden vervangen door oxyliganden. Dit
15 kan op eenvoudige wijze gebeuren door de katalysator bloot te stellen aan vochtige lucht. Een katalysator met oxyliganden heeft een hogere activiteit.

π -gebonden koolwaterstoffen zijn bijvoorbeeld π -gebonden alkenen, aromatische ringen of ionogene cyclische
20 alkenen met een aromatisch karakter. Goede resultaten worden verkregen wanneer het organometaalcomplex één of meer π -gebonden allyl- of cyclopentadienylgroepen bevat, zoals bijvoorbeeld het cyclopentadienylcomplex π - $C_5H_5W(CO)_3Cl$.

Bij voorkeur bevat het organometaalcomplex twee
25 tot vier en met de meeste voorkeur twee al of niet gesubstitueerde aryloxygroepen. Het is gebleken dat deze aryloxygroepen tijdens de reactie met de gemodificeerde drager gebonden blijven aan het metaal en een gunstige
30 invloed hebben op de activiteit en de selectiviteit van de katalysator. Een verder voordeel is dat deze katalysator zeer geschikt is voor ringopeningmetathesepolymerisatie en voor acyclische dieenmethathese. Bij voorkeur zijn de R-groepen 2,6-digesubstitueerde phenoxygroepen. De
35 substituenten zijn bij voorkeur halogenen of alkylgroepen.

Verder is gebleken dat de stabiliteit en de selectiviteit van de katalysator volgens de uitvinding

verbeterd is als de R-groep 12 of meer koolstofatomen bevat. Dit is in het bijzonder het geval wanneer R een bidentaats ligand is. Met een bidentaats ligand wordt bedoeld een organische groep welke op twee plaatsen
5 gebonden is aan het katalytisch actieve metaal. Bij voorkeur wordt hiervoor een gesubstitueerde biphenyldioxy groep gebruikt, zoals bijvoorbeeld 5,5'-dimethoxy-3,3'-di-
10 t-butyl-2,2'-biphenyldioxy (MBPD). Een verder voordeel hiervan is dat de katalysator, indien deze vóór de metathesereactie geactiveerd wordt, langer actief blijft bij eenzelfde hoeveelheid activator en bovendien dat de activiteit van de katalysator niet of minder nadelig wordt beïnvloed door een overmaat aan activator.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de
15 uitvinding is de katalytisch actieve metaalverbinding een metaalalkylideencomplex. Het voordeel hiervan is dat de katalysator op zichzelf al een goede activiteit heeft bij lage temperatuur zonder activering met een alkylerende organometaalverbinding.

20 De katalysator volgens de uitvinding kan eventueel nog andere bestanddelen bevatten. Zo kan de katalysator co-componenten bevatten voor verdere verbetering van de activiteit of voor andere doeleinden dan katalyse van de metathesereactie. Een ander doel is
25 bijvoorbeeld isomerisatie van tijdens de metathesereactie verkregen olefinen (bijvoorbeeld met MgO of V₂O₅).

De uitvoeringsvorm van de katalysator volgens de uitvinding met de meeste voorkeur (de 'best mode') bevat een silica drager, welke is gemodificeerd met een het
30 oppervlak van de drager geheel of gedeeltelijk bedekkende niobiumzure monolaag en een het oppervlak van de gemodificeerde drager geheel of gedeeltelijk bedekkende, wolframverbinding welke bij voorkeur aryloxy- of alkoxyliganden bevat en welke is geactiveerd met een
35 aluminiumalkylverbinding.

Verder is gebleken dat een katalysator bevattende een silica drager welke geheel of gedeeltelijk

is bedekt met een monolaag van een wolframverbinding welke een of meer organische liganden, bij voorkeur aryloxy- of alkoxyliganden, bevat en welke is geactiveerd met een aluminiumalkylverbinding ook al een hogere
5 metatheseactiviteit heeft bij lage temperaturen in vergelijking met de tot nu toe bekende katalysatoren. Verder is gebleken dat deze katalysator geschikt is voor de metathese van gefunctionaliseerde olefinen. Voorkeursuitvoeringsvormen en daarmee samenhangende
10 voordelen van de katalysator volgens de uitvinding zijn van overeenkomstige toepassing op deze katalysator. Gefunctionaliseerde olefinen zijn olefinen die één of meer groepen met heteroatomen bevatten, zoals bijvoorbeeld onverzadigde carbonzuren, carbonzuresters, alcoholen,
15 nitrilen of halogenen.

De katalysator volgens de uitvinding kan op verschillende manieren worden bereid. Zo kan deze worden bereid door op een precursor, bestaande uit de katalytisch actieve metaalverbinding op een drager, een
20 niobiumverbinding als promotor aan te brengen. Dit kan op verschillende op zich bekende wijzen gebeuren, bijvoorbeeld door chemische reactie van de precursor met een niobiumverbinding of door een niobiumverbinding vanuit een oplossing op de precursor te precipiteren, door
25 drenking in of besproeiing met een oplossing gevolgd door droging en verhitting. Bij voorkeur wordt de katalysator volgens de uitvinding bereid door een niobiumverbinding op een drager aan te brengen en daarna op de aldus gemodificeerde drager de katalytisch actieve
30 metaalverbinding aan te brengen. Geschikte methoden voor het aanbrengen van een niobiumverbinding, in het bijzonder een niobiumzure monolaag, op een drager zijn omschreven in bovengenoemde publicatie van Shirai et.al.

Met de meeste voorkeur wordt de heterogene
35 metathesekatalysator volgens de uitvinding bereid volgens een werkwijze welke de volgende stappen omvat:
(a) het in een oplosmiddel, onder water- en zuurstofvrije

condities, laten reageren van een drager met $Nb(O-R)_5$ (R is alkyl, aryl of alkylaryl)

(b) het behandelen van het in (a) verkregen reactieproduct met een oplossing van een ammoniumzout,

5 (c) het verwarmen van het in (b) verkregen reactieproduct bij een temperatuur tussen 100 en 300°C onder verlaagde druk,

(d) het bevochtigen van het in (c) verkregen reactieproduct met water,

10 (e) het verwarmen van het in (d) verkregen reactieproduct bij een temperatuur tussen 100 en 300°C onder verlaagde druk,

(f) het aanbrengen op de in (e) verkregen gemodificeerde drager van de metaalverbinding.

15 In de stappen (a) tot en met (e) wordt een niobiumzure monolaag gevormd. Bij voorkeur wordt de drager, bij voorkeur silica, voor de reactiestap (a) verwarmd bij een temperatuur tussen 100 en 300°C teneinde een hoog gehalte hydroxylgroepen aan het
20 oppervlak te verkrijgen en het fysisch geadsorbeerde water te verwijderen.

Het onder (a) genoemde oplosmiddel is een voor de reactie inert oplosmiddel, zoals bijvoorbeeld n-hexaan. Bij voorkeur is de O-R groep in stap (a) een ethoxide. Bij
25 voorkeur wordt tussen stap (a) en (b) het in (a) verkregen reactieproduct verwarmd bij een temperatuur tussen 100 en 300°C onder verlaagde druk teneinde de hechtingsreactie te bevorderen en te completeren.

Het aanbrengen van de katalytisch actieve
30 metaalverbinding op de gemodificeerde drager (stap f) kan gebeuren op voor dragermaterialen zoals silica en alumina bekende wijzen. Bij voorkeur wordt de katalytisch actieve metaalverbinding aangebracht door chemisorptie op de
35 gemodificeerde drager van een verbinding van het metaal, zoals een metaalhalogenide of een organometaalverbinding. Hierbij wordt een monolaag van de katalytisch actieve metaalverbinding op de gemodificeerde drager gevormd.

Gebleken is dat dergelijke katalysatoren actiever zijn. De reactie van de metaalverbinding met de gemodificeerde drager kan plaats vinden door de drager, onder water- en zuurstofvrije condities, in een oplosmiddel in contact te brengen met het organometaalcomplex en het reactiemengsel te refluxen. Het oplosmiddel is bij voorkeur een bij lage temperatuur kokend inert oplosmiddel, zoals bijvoorbeeld n-hexaan.

Met de heterogene metathesekatalysator volgens de uitvinding is het mogelijk bij lage temperatuur een zeer snelle en zeer hoge metatheseconversie te bereiken met een goede selectiviteit. De uitvinding heeft derhalve tevens betrekking op een werkwijze voor de metathese van olefinen waarbij gebruik wordt gemaakt van een heterogene metathesekatalysator volgens de uitvinding. Bij voorkeur is hierbij de temperatuur beneden 100°C , met meer voorkeur is de temperatuur van de metathesereactie beneden 50°C en met de meeste voorkeur beneden 30°C . Het voordeel van een lage metathesereactietemperatuur is enerzijds dat de procesvoering om energietechnische redenen economisch aantrekkelijker is en anderzijds dat de metathesereactie selectiever is. Hoewel de voordelen van de uitvinding met name tot uitdrukking komen bij lage temperatuur worden ook bij hoge temperaturen, bijvoorbeeld in een gasfaseproces, zeer goede resultaten behaald.

De uitvinding wordt in het navolgende geïllustreerd aan de hand van voorbeelden. De katalysatoren werden getest door meting van de conversie als functie van de tijd bij de metathese van 2-penteen (2-P) naar 2-buteen (2-B) en 3-hexeen (3-H). De activiteit oftewel de initiële conversiesnelheid is de conversie 5 minuten na aanvang van de reactie. Alle hierna beschreven handelingen werden, tenzij anders vermeld, verricht onder uitsluiting van lucht in een Argonatmosfeer (atmosferische druk).

Meting van de conversie

Tijdens de metathesereactie werden op verschillende tijdstippen monsters genomen van het gas boven het reactiemengsel. Het gasmonster werd geanalyseerd met gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS: Varian Finnigan-Matt). De concentratie van de componenten werd uit de GC-piekoppervlakken berekend via een responsfactor welke vantevoren voor iedere component was bepaald. De conversie werd berekend als de fractie (in mol%) van de som van de reactieproducten (bij 2-penteen (2-P): 2-buteen (2-B) plus 3-hexeen (3-H)). Doordat de gasfase, door de hogere vluchtigheid van 2-B, rijker is aan 2-B dan de vloeistoffase kunnen conversiewaarden boven 50% ontstaan.

15 Bereiding van een gemodificeerde drager:niobiumzure monolaag op silica,

1,1128 g NbCl_5 en 30 ml n-Hexaan werden in een driehalskolf van 100 ml gebracht. Aan de suspensie werd 1,202 ml EtOH onder constant roeren toegevoegd. Vervolgens werd die suspensie gedurende 1 uur gerefluxt. Hierbij ontstond een heldere oplossing van het $\text{Nb}(\text{OEt})_5$. De niobiumzure monolaag op silica (SiO_2) werd bereid uitgaande van deze $\text{Nb}(\text{OEt})_5$. 6 g Silica (Polypor^R, specifiek oppervlak: $345 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) werd vooraf verwarmd bij 473K gedurende 2 uur om een OH-concentratie te verkrijgen van ongeveer 5 OH nm^{-2} (bepaald met infraroodanalyse volgens Anal. Chem. 1989, 61, 41-47). Vervolgens werd de hexaanoplossing van $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ overgebracht naar het silica. De kolf, waarin zich het $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ bevond, werd nagespoeld met 40 ml droge n-hexaan waarna dit volume werd toegevoegd aan de silica. De verkregen suspensie werd 1 uur gerefluxt. Na refluxen en bezinken van het reactieproduct werd de bovenstaande vloeistof verwijderd en werd het reactieproduct vervolgens 3 maal gewassen met n-hexaan. Vervolgens werd het reactieproduct gedurende 1 uur verwarmd bij 473K onder vacuüm om de hechtingsreactie te bevorderen. Het behandelde silica werd vervolgens

behandeld met een 1M NH_4OH oplossing om de $\text{Nb-OC}_2\text{H}_5$ eenheden om te zetten in $\text{Nb-O}^-\text{NH}_4^+$ eenheden. Na 1 uur rustig roeren werd de bovenstaande oplossing verwijderd. De verkregen ammoniumkationen werden vervolgens

5 afgesplitst bij 473K onder vacuüm gedurende 1 uur. Daarna werd het met Nb gemodificeerde silica behandeld met ± 5 ml H_2O en verwarmd bij 473K onder vacuüm gedurende 2 uur waarbij de niobiumzure monolaag werd gevormd.

10 Vergelijkend experiment A: $\text{SiO}_2/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$
1,45 g WCl_6 en 30 ml CCl_4 werden in een kolf gebracht waarna druppelsgewijs een oplossing van 1,8473 g $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{OH}$ in 30 ml CCl_4 werd toegevoegd over een periode van 15

15 minuten. Tijdens de substitutie van Cl door het fenolderivaat werd de kleur van de oplossing donkerrood gekleurd. Het reactiemengsel werd 3 uur gerefluxt waarna het oplosmiddel onder verminderde druk en bij 80°C werd verwijderd. 5 gram silica, dat vooraf gecalcineerd was bij

20 300°C gedurende 6 uren, werd verwarmd bij 120°C onder verminderde druk om fysisch geadsorbeerd water te verwijderen. Een oplossing van 0,5 g van het

bovenomschreven $\text{WCl}_4(\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$ in 40 ml CCl_4 werd overgebracht naar de voorbehandelde silica. Het reactiemengsel werd gedurende 4 uur, onder goed roeren,

25 gerefluxt. De verkregen katalysator werd vervolgens gefiltreerd en gewassen met CCl_4 .

Meting van de conversie

100 mg katalysator werd aan de lucht

30 overgebracht naar de reactor en werd gedurende 2 uur gedroogd onder verminderde druk bij $110-120^\circ\text{C}$ om het fysisch geadsorbeerd water te verwijderen. Verdere handelingen werden onder Ar-atmosfeer verricht. Na afkoelen werd vervolgens 9,65 ml chloorbenzeen (PhCl) en

35 0,1 ml isobutylaluminium-dichloride (iBAC) (2,78 M) in de reactor gebracht waarna, na een activeringsperiode van 10 minuten, 0,25 ml 2-P werd toegevoegd. De reactie werd

uitgevoerd op kamertemperatuur. De gemeten conversie als functie van de tijd is weergegeven in Tabel 1. De katalysator bleek overigens eveneens actief voor metathese van methyloleaat.

5

Tabel 1: Conversie van 2-P als functie van de tijd verkregen met $\text{SiO}_2/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2/\text{iBAC}$ katalysator.

10

Tijd (min)	Conversie (%)
5	50
10	67
20	82
40	83
60	83
180	84

15

Voorbeeld I: $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$

0,5 g van de gemodificeerde drager ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$),
 20 bereid volgens bovenomschreven werkwijze, werd gedurende 2 uur bij 200°C onder vacuüm verwarmd. Een hexaanoplossing van $\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$, bereid volgens de werkwijze omschreven in vergelijkend experiment A, werd aan de gemodificeerde drager toegevoegd. De suspensie werd
 25 vervolgens 2 uur gerefluxt. Het $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ oppervlak kleurde diep rood. Na bezinking van het reactieproduct werd de bovenstaande vloeistof verwijderd en werd het reactieproduct vervolgens 3 maal gewassen met n-hexaan en
 30 analyse werd bepaald dat de katalysator $\pm 5\%$ wolfram bevat.

Meting van de conversie

100 mg van de gedroogde katalysator werd onder Ar-atmosfeer overgebracht naar het reactorvat. Hieraan werd 9,4 ml PhCl en 0,1 ml iBAC (2,78 M) toegevoegd
 5 waarna, na een activatieperiode van 10 minuten, 0,5 ml 2-P werd toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd op kamertemperatuur. De gemeten conversie als functie van de tijd is weergegeven in Tabel 2.

10 Tabel 2: Conversie van 2-P als functie van de tijd verkregen met $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2/\text{iBAC}$ katalysator

Tijd (min.)	%-conversie
5	61
10	75
20	82
40	84
60	83
240	86

20

Uit Voorbeeld I blijkt dat de katalysator volgens de uitvinding, zelfs bij een dubbele hoeveelheid 2-P, na 5 min. een hogere conversie en dus een beduidend hogere
 25 activiteit heeft dan de katalysator van vergelijkend voorbeeld A.

Vergelijkend experiment B: $\text{SiO}_2/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2)_2$:

Aan 0,225 g WCl_6 in 30 ml hexaan werd
 30 druppelsgewijs een oplossing van 2,6-di-t-Butylfenol ($\text{HO}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2$) (0,2328 g; $1,13 \cdot 10^{-3}$ mol) in n-hexaan toegevoegd over een periode van 15 minuten. Tijdens de substitutie van Cl door het fenoxide, werd de kleur van de

oplossing donker paars. Het reactiemengsel werd 2 uur geroerd waarna onder verminderde druk het solvent verwijderd werd.

2 gram silica werd gedroogd bij 200°C gedurende 2 uur in
5 een Ar-atmosfeer. Een oplossing van $WCl_4(O-2,6-C_6H_3(t-Bu)_2)_2$
werd toegevoegd aan het voorbehandelde silica waarna de
suspensie 2 uur werd gerefluxt. Het silica werd roodbruin
gekleurd, terwijl de oplossing kleurloos werd. Na bezinken
van het reactieproduct werd de bovenstaande vloeistof
10 verwijderd. Het reactieproduct werd vervolgens 3 maal
gewassen met n-hexaan en vervolgens onder vacuüm bij 120°C
gedroogd. De katalysator bevatte 5,2 % wolfram.

Meting van de conversie

15 100 mg van de katalysator werd onder
argonatmosfeer overgebracht naar de reactor. 9,65 ml PhCl
en 0,1 ml iBAC (2,78 M) werd in de reactor gebracht
waarna, na een activeringsperiode van 10 minuten, 0,25 ml
2-P werd toegevoegd.

20 Na de laatste monsternamen (180 min.) werd de reactor
vacuüm gezogen gedurende 10 minuten en lichtjes opgewarmd
om 2-B, 2-P en 3-H te verwijderen. Vervolgens werd opnieuw
0,25 ml 2-P toegevoegd zonder vooraf te activeren met
iBAC. Deze procedure werd daarna nogmaal herhaald. De
25 gemeten conversie als functie van de tijd van de drie
opeenvolgende metathesereacties is weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3: Conversie van 2-P als functie van de tijd en de hoeveelheid 2-P met $\text{SiO}_2/\text{WCl}_2(\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{tBu}_2)_2/\text{iBAC}$ als katalysator.

	Tijd (min)	1e maal 0,25 ml 2-P	2e maal 0,25 ml 2-P	3e maal 0,25 ml 2-P
5	5	30	16	2
	10	48	29	6
	20	56	39	9
	40	70	43	10
10	60	71	47	10
	120	72	53	10
	180	71	53	10

15 Voorbeeld II: $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2)_2$:

Aan 0,0404 g ($1,0187 \cdot 10^{-4}$ mol) WCl_6 in 30 ml n-hexaan werd druppelsgewijs een oplossing van 2,6 di-t-Butylfenol ($\text{HO}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2$) (0,0420 g; $2,0375 \cdot 10^{-4}$ mol) in n-hexaan toegevoegd over een periode van 5 minuten
 20 waarna het reactiemengsel 2 uur werd gerefluxt. Tijdens de substitutie van Cl door het fenoxide, werd de kleur van de oplossing donker paars. 0,52 g van de gemodificeerde drager ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$) werd gedurende 2 uur bij 200°C onder vacuüm verwarmd. Daarna werd hieraan de hexaanoplossing
 25 van $\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2)_2$ toegevoegd waarna het reactiemengsel 2 uur werd gerefluxt. De gemodificeerde drager werd bruin gekleurd, terwijl de oplossing kleurloos werd. Na bezinking van het reactieproduct werd de bovenstaande vloeistof verwijderd en werd het
 30 reactieproduct vervolgens 3 maal gewassen met n-hexaan en onder vacuüm bij 120°C gedroogd. De katalysator bevatte 3,6% wolfram.

Meting van de conversie

50 mg van de gedroogde katalysator ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WCl}_4(-\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2)_2$) werd onder Ar-atmosfeer overgebracht naar het reactorvat. Hieraan werd 4,4 ml PhCl en 0,1 ml iBAC (2,78 M) toegevoegd waarna, na een activeringsperiode van 10 minuten, 0,5 ml 2-P werd toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd op kamertemperatuur. Na het bereiken van het evenwicht werd de oplossing verwijderd onder vacuüm. Het bereiken van het evenwicht werd vastgesteld als de conversie in de tijd niet significant meer toenam. Aan de droge katalysator werd opnieuw 4,5 ml PhCl en 0,5 ml 2-P toegevoegd zonder vooraf te activeren met iBAC waarna opnieuw de metatheseactiviteit werd gemeten. Deze bewerking werd 4 maal herhaald. De gemeten conversie als functie van de tijd van de 5 opeenvolgende metathesereacties is weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4: Conversie van 2-P als functie van de tijd verkregen met $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WCl}_4(\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_2)_2/\text{iBAC}$ als katalysator:

Aantal 2-P-addities (0,5 ml)	Tijd (min.)	%-conversie
1 maal	5	55
	20	70
2 maal	5	63
	20	69
3 maal	5	55
	20	64
4 maal	5	62
	20	68
	90	78
5 maal	5	57
	30	60

Uit de resultaten van Voorbeeld II blijkt dat de katalysator volgens de uitvinding in vergelijking met de katalysator uit vergelijkend experiment B een hogere initiële conversie heeft, zelfs bij een dubbele
5 hoeveelheid substraat en de helft van de hoeveelheid katalysator. Verder blijkt dat de activiteit niet significant is afgenomen na 5 opeenvolgende addities van 0,5 ml 2-P terwijl de activiteit van de katalysator uit vergelijkend experiment B na 2 addities van 0,25 ml 2-P
10 nagenoeg verdwenen is.

Uit Basset, J. Mol. Cat., 76 (1992), 287-295 kan worden berekend dat bij metathese van 2-P met een $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CH}_3\text{ReO}_3$ katalysator 2,5 mol 2-B per minuut per mol katalytisch
15 metaal wordt gevormd. Uit Voorbeeld II kan worden berekend dat met de katalysator volgens de uitvinding 3,63 mol 2-B per minuut per mol katalytisch metaal wordt gevormd (berekening: 5 maal 4,63 mmol 2-B per $9,79 \cdot 10^{-3}$ mmol wolfram in 165 minuten). De katalysator volgens de
20 uitvinding heeft dus een significant hogere activiteit.

Vergelijkend experiment C: SiO_2/WO_3

Een katalysator werd bereid door impregnatie van silica met een waterige oplossing van NH_4WO_4 gevold door
25 droging en calcinering bij 600°C.

Meting van de conversie

100 mg van deze katalysator werd overgebracht naar de reactor en gedurende 2 uur gedroogd onder vacuum
30 bij 110-120°C om het fysisch geadsorbeerd water te verwijderen. Onder Argonatmosfeer werd 10 ml PhCl en 0,2 ml (2,83M) iBAC toegevoegd waarna, na een activeringsperiode van 10 minuten, 0,25 ml 2-P werd toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd op
35 kamertemperatuur. De gemeten conversie als functie van de tijd is weergegeven in Tabel 5.

Tabel 5: Conversie van 2-P als functie van de tijd verkregen met $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{iBAC}$ als katalysator:

Tijd (min)	% conversie
5	14
10	25
20	36
40	53
60	59

5

Voorbeeld III: $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$

De katalysator bereid in Voorbeeld I werd geoxideerd bij 400°C. Hierbij werd een katalysator verkregen waarin het wolfram geoxideerd is tot WO_3 .

15

Meting van de conversie

Aan 50 mg van deze katalysator werd 10 ml PhCl en 0,1 ml iBAC (2,78M) toegevoegd waarna, na een activeringsperiode van 10 minuten, 0,5 ml 2-P werd toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd op kamertemperatuur. De gemeten conversie als functie van de tijd is weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6: Conversie van 2-P als functie van de tijd verkregen met $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{iBAC}$ als katalysator:

25

Tijd (min)	Conversie (%)
5	12
15	27
120	56
160	69

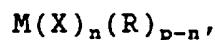
30

Uit Voorbeeld III blijkt dat de katalysator volgens de uitvinding bij een dubbele hoeveelheid 2-P substraat en de helft van de hoeveelheid katalysator een conversie heeft welke vergelijkbaar is met die van de katalysator uit
5 vergelijkend experiment C. De katalysator heeft derhalve een circa 4 maal hogere activiteit.

C O N C L U S I E S

1. Heterogene metathesekatalysator bevattende een drager, een metaalverbinding waarin het metaal is
5 gekozen uit de groep bestaande uit rhenium, molybdeen en wolfram en een promotor, met het kenmerk, dat de promotor uit een niobiumverbinding bestaat.
2. Katalysator volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het oppervlak van de drager is gemodificeerd doordat
10 het geheel of gedeeltelijk is bedekt met een laag van de niobiumverbinding en dat het oppervlak van deze gemodificeerde drager geheel of gedeeltelijk is bedekt met een laag van de metaalverbinding.
3. Katalysator volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat
15 de laag van de niobiumverbinding een niobiumzure monolaag is.
4. Katalysator volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de drager in hoofdzaak uit silica bestaat.
- 20 5. Katalysator volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het metaal in de metaalverbinding wolfram is.
6. Katalysator volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het specifieke oppervlak van de drager
25 tenminste 50 m²/g bedraagt.
7. Katalysator volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat deze is geactiveerd door reactie met een alkylerende organometaalverbinding.
8. Katalysator volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat
30 de alkylerende organometaalverbinding een aluminiumalkylverbinding is.
9. Katalysator volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de aluminiumalkylverbinding een isobutylaluminiumdihalogenide is.
- 35 10. Katalysator volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat de metaalverbinding op de drager is aangebracht door reactie met een organometaalcomplex

met de formule



waarin:

- 5 M : W, Re, Mo
 X : halogeen
 R : verbindingen gekozen uit de groep bestaande
 uit alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, carbonyl,
 alkylideen of π -gebonden koolwaterstoffen.
- 10 n = 1 tot (p-1), p = 5 of 6.
11. Katalysator volgens conclusies 10, met het kenmerk,
 dat het organometaalcomplex een tot vier al of niet
 gesubstitueerde aryloxygroepen bevat.
12. Katalysator volgens conclusies 10 of 11, met het
15 kenmerk, dat R twaalf of meer koolstofatomen bevat.
13. Katalysator volgens een der conclusies 10-12, met het
 kenmerk, dat R een bidentaat ligand is.
14. Werkwijze voor de bereiding van een katalysator
 volgens een der conclusies 1-13 omvattende de
20 stappen,
- (a) het in een oplosmiddel, onder water- en
 zuurstofvrije condities, laten reageren van een
 drager met $Nb(O-R)_5$ (R is alkyl, aryl of
 alkylaryl),
- 25 (b) het behandelen van het in (a) verkregen
 reactieproduct met een oplossing van een
 ammoniumzout,
- (c) het verwarmen van het in (b) verkregen
 reactieproduct bij een temperatuur tussen 100 en
30 300°C onder verlaagde druk,
- (d) het bevochtigen van het in (c) verkregen
 reactieproduct met water,
- (e) het verwarmen van het in (d) verkregen
 reactieproduct bij een temperatuur tussen 100 en
35 300°C onder verlaagde druk,
- (f) het aanbrengen op de in (e) verkregen
 gemodificeerde drager van de metaalverbinding.

15. Werkwijze voor de metathese van olefinen waarbij gebruik wordt gemaakt van een katalysator volgens een der conclusies 1-13 of zoals verkrijgbaar volgens de werkwijze volgens conclusie 14.
- 5 16. Katalysator, werkwijze voor de bereiding van de katalysator en werkwijze voor de metathese van olefinen zoals in hoofdzaak beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 7765BE	
Belgische nationale aanvraag nr. 9400449		Datum van indiening 3 mei 1994	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 12 juli 1994		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het ver- zoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 23828 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB			
Int.Cl.6: B 01 J 23/36, B 01 J 23/28, B 01 J 23/30, C 07 C 6/04			
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl.6:		B 01 J, C 07 C	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400449

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP IPC 6 B01J23/36 B01J23/28 B01J23/30 C07C6/04		
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 B01J C07C		
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.
A	EP,A,0 360 262 (HERCULES INC) 28 Maart 1990 ---	
A	US,A,4 046 832 (E. N. NOVAK ET AL.) 6 September 1977 ---	
A	GB,A,1 193 943 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 3 Juni 1970 ---	
A	DE,A,23 26 196 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 12 December 1974 ---	
A	US,A,4 415 480 (L. L. MURRELL) 15 November 1983 ---	
A	FR,A,1 555 139 (W.R. GRACE & CO.) 24 Januari 1969 -----	
<input type="checkbox"/> Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. <input checked="" type="checkbox"/> Leden van dezelfde octrooifamilie 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 octrooifamilie		
Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid 17 Januari 1995		Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		De bevoegde ambtenaar Devisme, F

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400449

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0360262	28-03-90	US-A- 4918039 AU-A- 4159689 JP-A- 2115218	17-04-90 29-03-90 27-04-90
US-A-4046832	06-09-77	GEEN	
GB-A-1193943	03-06-70	BE-A- 744914 DE-A, B, C 2003371 FR-A- 2029466 NL-B- 139158 NL-A- 7001036 US-A- 3647908	27-07-70 30-07-70 23-10-70 29-07-70 07-03-72
DE-A-2326196	12-12-74	BE-A- 815407 GB-A- 1467504 US-A- 3974231	16-09-74 16-03-77 10-08-76
US-A-4415480	15-11-83	GEEN	
FR-A-1555139	24-01-69	US-A- 3557199	19-01-71