



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1007298A3
 INDIENINGSNUMMER : 09300752
 Internat. klassif. : C07D
 Datum van verlening : 09 Mei 1995

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
 19 Juli 1993 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 THE NETHERLANDS.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
 de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR HET ZUIVEREN VAN EEN WATER-EPSILON-CAPROLACTAM
 MENGSEL.

UITVINDER(S) : Thijert Marcellinus Plechelmus Gerhardus, Heggenho 7, NL-6132 SP
 Sittard (NL); Van Der Knaap Theodorus Albertus, Houtstraat 4, NL-6127 ED Born
 (NL); Haverkort Johannes Franciscus, Bolderikplein 3, NL-6229 TD Maastricht (NL)

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, 09 Mei 1995
 BIJ SPECIALE MACHTIGING :


 WUYTS L
 Directeur.

5

WERKWIJZE VOOR HET ZUIVEREN VAN EEN
WATER- ϵ -CAPROLACTAM MENGSEL

De uitvinding betreft een werkwijze voor de
10 continue zuivering van een water- ϵ -caprolactam mengsel
waarbij het mengsel wordt gehydrogeneerd met waterstof in
aanwezigheid van een heterogene hydrogeneringskatalysator.

Teneinde ϵ -caprolactam te verkrijgen met een
voldoende hoge zuiverheid om te worden gepolymeriseerd tot
15 Nylon-6 wordt onzuiver ϵ -caprolactam, verkregen door de
Beckmanse omlegging van cyclohexanon oxim, onderworpen aan
een aantal zuiveringsstappen. Eén van dergelijke
zuiveringsstappen is de hier genoemde hydrogenering van
een in hoofdzaak uit water en ϵ -caprolactam bestaand
20 mengsel.

Een proces voor een dergelijke werkwijze wordt
beschreven in EP-A-411455. EP-A-411455 beschrijft de
zuivering van een 75-95 gew.% waterig ϵ -caprolactam
mengsel waarbij het water- ϵ -caprolactam mengsel en
25 gasvormige waterstof in een drie fase systeem (gas,
vloeistof, vast) van onder naar boven over een vastbed
bestaande uit een palladium of nikkel op drager
katalysator wordt geleid.

Bij deze bekende werkwijze wordt er relatief
30 veel waterstof aan de reactor toegevoegd vergeleken met de
hoeveelheid waterstof die tijdens de reactie wordt
verbruikt. De resterende hoeveelheid waterstof wordt
verbrand of gerecirculeerd naar het begin van de
hydrogeneringsreactor. Bij de recirculatie wordt waterstof
35 via een compressor op de juiste druk gebracht alvorens de
waterstof terug te leiden naar de reactor. Een nadeel van
deze werkwijze is dat een relatief grote compressor voor
dit systeem benodigd is om een grote hoeveelheid waterstof

in circulatie te houden.

Het doel van deze uitvinding is een werkwijze voor het zuiveren van een in water opgelost ϵ -caprolactammengsel in een efficiënt proces.

5 Dit doel wordt bereikt doordat de 90-100% van de waterstof aanwezig tijdens de hydrogenering opgelost is in het water- ϵ -caprolactam mengsel. Bij voorkeur is 98-100% van de waterstof opgelost in het water- ϵ -caprolactam mengsel.

10 Gebleken is dat een water- ϵ -caprolactam mengsel met een zelfde zuiverheid kan worden verkregen met de werkwijze volgens de uitvinding waarbij na de zuivering geen grote hoeveelheid onomgezet waterstof aanwezig is. Gebleken is verder dat door het water- ϵ -caprolactam
15 mengsel gedeeltelijk of geheel te verzadigen met waterstof alvorens te hydrogeneren de verblijftijd in de hydrogeneringsreactor aanmerkelijk verkort kan worden in vergelijking met de werkwijze volgens de al eerder
20 genoemde EP-A-411455. Een korte verblijftijd is gunstig omdat enerzijds een kleiner reactorvolume kan worden gekozen bij gelijke belasting of anderzijds een grotere belasting kan worden gekozen bij gelijk reactorvolume.

De waterstof is volgens de werkwijze van de uitvinding vrijwel niet in gasvormige vorm aanwezig in de
25 reactor. Gebleken is dat een dergelijke overmaat aan waterstof niet nodig is en dat volstaan kan worden met een hoeveelheid waterstof die onder reactiecondities kan oplossen in het reactiemengsel.

De heterogene katalysator kan op elke gewenste
30 wijze in contact worden gebracht met het waterstof bevattend reactiemengsel. Bijvoorbeeld kan de hydrogenering plaatsvinden in een geroerde tank waarin de katalysatordeeltjes in het te zuiveren mengsel
35 gesuspendeerd zijn (slurry fase proces). Een nadeel van een dergelijke werkwijze is dat de katalysatordeeltjes en het gezuiverde mengsel na de hydrogenering gescheiden moeten worden in een aparte processtap. Een dergelijke

scheiding, d.m.v. bijvoorbeeld filtratie, is lastig uitvoerbaar. Bij voorkeur wordt de hydrogenering dan ook uitgevoerd in een vastbed reactor waarbij de katalysator gefixeerd is in de reactor zodat een aparte scheiding van katalysator en reactiemengsel achterwege kan blijven.

Het reactiemengsel is in de regel onder reactiecondities 50-100% verzadigd met waterstof tijdens hydrogeneren. Bij voorkeur is het reactiemengsel 80-100% verzadigd met waterstof.

Het gewichtspercentage ϵ -caprolactam in het water- ϵ -caprolactam mengsel (excl. waterstof) kan liggen tussen 10-95%. Een laag gehalte ϵ -caprolactam is voordelig omdat dan meer waterstof kan oplossen. Echter een zeer laag gehalte aan ϵ -caprolactam is niet voordelig omdat dan veel inert water wordt rondgepompt en verdampt. Het gehalte ϵ -caprolactam zal dan ook bij voorkeur hoger liggen dan 30 gew.%. Het gehalte ϵ -caprolactam ligt bij voorkeur lager dan 50 gew.% en met de meeste voorkeur lager dan 40 gew.%.

De temperatuur tijdens hydrogeneren ligt in het algemeen tussen 20-160°C. De temperatuur zal in de regel niet te laag worden gekozen omdat bij lage temperatuur de reactie trager verloopt. De temperatuur ligt dan ook bij voorkeur tussen 70 en 130°C en bij de meeste voorkeur tussen 80 en 100°C.

De gehanteerde druk tijdens hydrogeneren kan liggen tussen 0,1-15 MPa. Hoge drukken zijn voordelig omdat dan meer waterstof in het water- ϵ -caprolactam mengsel kan oplossen. Omdat het gehalte aan verontreinigingen niet zo hoog is dat een grote hoeveelheid waterstof benodigd is, is een al te hoge druk niet noodzakelijk. Zeer hoge drukken hebben verder als nadeel dat dure procesapparatuur benodigd is. De druk ligt dan ook in de regel tussen 0,3 en 5 MPa.

De verblijftijd van de hydrogenering is afhankelijk van de gekozen werkwijze om de heterogene katalysator in contact te brengen met het waterstof

bevattend water- ϵ -caprolactam mengsel. Als gekozen wordt voor een reactor waarbij de katalysator is gefixeerd in de reactor (vast bed reactor) ligt de verblijftijd in het algemeen hoger dan 10 seconden en in het bijzonder boven
5 de 30 seconden en in het algemeen ligt de verblijftijd lager dan 10 minuten en in het bijzonder lager dan 7 minuten.

De hoeveelheid volume waterstof per gewichts
hoeveelheid te zuiveren caprolactam (exclusief water) ligt
10 in de regel tussen 0,001 en 0,2 Nm³/ton lactam zonder een eventuele recycle van onomgezet waterstof.

Het oplossen van waterstof in het water- ϵ -
caprolactam mengsel kan op elke voor de vakman voor de
hand liggende werkwijzes worden uitgevoerd. Bij voorkeur
15 wordt het mengsel in contact gebracht met waterstof in een menger waarin een konstante waterstofspanning wordt gehandhaafd. Door het waterstof en het mengsel intensief met elkaar in contact te laten komen zal waterstof
oplossen in het mengsel. Een dergelijke werkwijze wordt
20 bij voorkeur continu uitgevoerd. Het waterstof bevattend mengsel wordt vervolgens in contact gebracht met de hydrogeneringskatalysator.

De druk en temperatuur tijdens het oplossen van
waterstof in het water- ϵ -caprolactam mengsel is in de
25 regel nagenoeg gelijk aan de druk en temperatuur die wordt gehandhaafd in de hydrogeneringsreactor. Afhankelijk van specifieke omstandigheden, bijvoorbeeld in het geval van warmte terugwinning, kan de druk en temperatuur waarbij het oplossen van waterstof en het hydrogeneren plaatsvind
30 eventueel iets meer van elkaar verschillen.

De hydrogeneringskatalysatoren kunnen elke bekende heterogene hydrogeneringskatalysator zijn. Voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn ruthenium op aluminiumoxide, rhodium op aluminiumoxide, platina op
35 koolstof, palladium op koolstof, Raney nikkel, nikkel op siliciumoxide en nikkel op aluminium-oxide. Bij voorkeur worden katalysatoren toegepast die nikkel bevatten.

Geschikte nikkel katalysatoren hebben in de regel een nikkelgehalte tussen 5 en 80 gew.% betrokken op het metaal en de drager. Naast nikkel is het mogelijk dat de katalysator nog enige aktivatoren bevat zoals Zr, Mn, Cu of Cr. Het gehalte aan activatoren ligt in de regel tussen 1 en 20 gew.%.

In het geval heterogene katalysatoren die palladium bevatten worden toegepast zal het gehalte palladium in de regel liggen tussen 0,01 en 10 gew.%.

Bij voorkeur worden in het geval van een vastbed reactor katalysatoren toegepast waarbij de werkzame metalen zich aan het buitenoppervlak van de drager bevinden. Dergelijke katalysatoren kunnen met de, op zich bekende, werkwijze worden bereid waarbij de voorgevormde drager (bijvoorbeeld pellets, kogels of draden) met een waterige oplossing van het metaalzout, bijvoorbeeld het metaalnitraat, in contact wordt gebracht, vervolgens gedroogd en aansluitend gecalcineerd.

De grootte van de gebruikte voorgevormde drager zal in de praktijk zo klein mogelijk worden gekozen waarbij de drukval over het vastbed nog acceptabel is. De deeltjesdiameter van bijvoorbeeld pellets ligt in de regel tussen 1 en 5 mm.

Een eventuele activering van de katalysator kan op elke bekende wijze worden uitgevoerd. In de al eerder genoemde EP-A-411455 wordt bijvoorbeeld in voorbeeld 3 de katalysator geactiveerd door gedurende 8 uur met stapsgewijze verhoging van de temperatuur van 80 tot 200°C gasvormig waterstof over de katalysator te leiden.

Gebleken is dat als de te activeren katalysator in contact wordt gebracht met water met daarin opgelost waterstof de activering kan worden uitgevoerd bij een temperatuur van 70-100°C. De druk tijdens het activeren kan liggen tussen 0,1 en 10 MPa. Vergeleken met de eerder genoemde activering beschreven in EP-A-411455 is de hierboven genoemde werkwijze voordelig omdat deze wordt uitgevoerd bij een lagere temperatuur en in het bijzonder omdat de

aktivering wordt uitgevoerd in situ zodat er geen extra voorzieningen nodig zijn om speciaal voor de aktivering gasvormig waterstof naar het katalysatorbed te geleiden.

Het oplossen van waterstof in het water kan op
5 dezelfde wijze worden uitgevoerd als eerder beschreven voor het oplossen van waterstof in het water- ϵ -caprolactam mengsel. De reactiecondities zijn tijdens het oplossen van waterstof om dezelfde eerder genoemde redenen nagenoeg gelijk aan de condities tijdens het activeren.

10 Gebleken is verder dat de aktivering eveneens kan worden uitgevoerd met de al eerder beschreven water- ϵ -caprolactam mengsels waarin waterstof is opgelost. Dit heeft als voordeel dat de aktivering bij het opstarten van de zuivering zonder aanpassingen aan het proces of de
15 procesvoering kan worden uitgevoerd. Gebleken is dat na 12 tot 48 uur de katalysator onder normale bedrijfscondities voldoende is geactiveerd om ϵ -caprolactam te verkrijgen met een goede zuiverheid.

Het te zuiveren caprolactam kan verkregen zijn
20 via de Beckmanse omlegging in oleum zoals beschreven in DE-A-2508247 of via andere mogelijke bereidingswerkwijzes zoals bijvoorbeeld via een omlegging in aanwezigheid van een zure ionenwisselaar zoals beschreven in GB-A-1342550. Caprolactam verkregen via depolymerisatie van Nylon-6,
25 zoals beschreven in US-A-718720, kan eveneens voordelig met de werkwijze volgens de uitvinding worden gezuiverd.

De zuiverheid van ϵ -caprolactam verkregen uit een water- ϵ -caprolactam mengsel door indampen en destillatie wordt in de praktijk uitgedrukt in het
30 permanganaat absorptie getal (PAN = permanganate absorption number). Het PAN wordt bepaald volgens ISO 8660. Het PAN van ϵ -caprolactam verkregen uit een ongezuiverd water- ϵ -caprolactam mengsel ligt in de regel tussen 4 en 6. Het PAN van ϵ -caprolactam verkregen uit
35 een, volgens de uitvinding gezuiverd, water- ϵ -caprolactam mengsel is lager dan 4 en in het algemeen hoger dan 1. Bij voorkeur ligt het PAN onder 3.

Een andere wijze om de zuiverheid van het uiteindelijk verkregen ϵ -caprolactam uit te drukken is d.m.v. het PM-getal (permanganaat getal). Evenals PAN is het PM-getal een maat voor de oxideerbaarheid. Een hoger
5 PM-getal geeft aan dat er minder oxideerbare verontreinigingen aanwezig is. De zuiverheid kan vervolgens nog worden uitgedrukt in de hoeveelheid onverzadigde verbindingen (in ppm).

De uitvinding zal door middel van de hieronder
10 weergegeven, niet beperkende voorbeelden verder worden verduidelijkt.

Voorbeeld I-III

De in deze voorbeelden genoemde waterige-
15 caprolactam is verkregen door de Beckmanse omlegging van cyclohexanonoxim in oleum en neutralisatie met ammoniak, extractie met benzeen gevolgd door terugextractie met water. Hierbij werd een 35 gew.% caprolactam oplossing in water verkregen. Dit mengsel werd met een werkwijze
20 volgens de uitvinding verder behandeld als volgt: door in stap a) de oplossing met waterstof te verzadigen en deze in stap b) over een hydrogeneringskatalysator te leiden.

a) In een continu bedreven geroerde tank (diameter 100 mm, vulhoogte 100 mm en voorzien van een
25 verwarmingsmantel) werd de 35 gew.% caprolactam oplossing in water volledig voorverzadigd met een waterstofstroom (voor debieten zie tabel 1) bij 0,6 MPa en pH 7 en bij de temperatuur vermeld in tabel 1.

b) Een verticale buisreactor (diameter 34 mm,
30 vulhoogte 27 mm, verwarmingsmantel), gevuld met 25 ml (20 gram) nikkel katalysator (ca. 50 gew.% nikkel(oxide) op alumia/silica, diameter = 3 mm, lengte = 8 mm), werd continu doorstroomt met de met
35 waterstof verzadigde caprolactam oplossing. Hierbij werd het katalysator bed van boven naar beneden bij dezelfde temperatuur en 6 bar en pH 7 doorstroomd

(voor debieten zie tabel 1). De aktivering van de katalysator vond in situ plaats.

Na 12 uur werd het eerste monster genomen door het reactie produkt op te werken middels indamping en destillatie tot eindprodukt, waarna het PAN en PM getal alsmede de totale hoeveelheid te hydrogeneren verbindingen werd bepaald. De resultaten staan vermeld in Tabel 1 en 2. De hydrogenering werd gedurende 10 dagen voortgezet. De zuiverheid van het eindprodukt week niet significant af van de resultaten vermeld in tabel 2. Hieruit bleek dat na 12 uur de aktivering van de katalysator voltooid was.

TABEL 1

Vb.	Temp. (°C)	vl. flow (g/h) 1)	H2 flow (nl/h) 2)	verblijftijd (sec.)
I	90	250	0,03	145
II	85	500	0,03	75
III	100	250	0,042	145

1) g/h = gram water/ ϵ -caprolactam/waterstof mengsel per uur

2) nl/h = normaal l waterstof per uur verbruik in de geroerde tank

In de voeding en de afvoer van de hydrogenering werd de hoeveelheid onverzadigde verbindingen in de caprolactam oplossing bepaald, welke in Tabel 2 zijn weergegeven.

TABEL 2

Nr.	PAN 1)	PM (sec.) 2)	ppm in voeding	ppm in afvoer
I	1,8	39000	10	< 1
5 II	2,1	35000	5	< 1
III	1,9	45000	10	< 1

1) gemeten volgens iso 8660

2) PM-getal. Een hoger getal geeft aan dat er
10 minder oxideerbare verontreinigingen aanwezig
zijn.

Vergelijkend Experiment A

Het 35 gew.% caprolactam mengsel in water van
15 Voorbeeld I werd zonder verdere zuivering (hydrogenering)
ingedampt en gedestilleerd op dezelfde wijze als in
Voorbeeld I gebeurd is na de hydrogenering. De caprolactam
bleek een PAN van 5 en een PM van 12000 sec te hebben.

20 Vergelijkend Experiment B-E

De in deze experimenten gebruikte waterige-
caprolactam is gelijk aan voorbeeld 1. In deze reeks
experimenten werd gebruik gemaakt van een bellen kolom
volgens EP-A-411455. In tegenstelling tot voorbeelden I-
25 III werd een grote hoeveelheid gasvormig waterstof
verbruikt.

a) Een verticale buisreaktor (diameter 34 mm, vulhoogte
27 cm, mantelverwarming) werd gevuld met 250 ml reeds
geactiveerde (160 g) nikkelkatalysator (ca. 50 gew.%
30 nikkel/nikkeloxide op alumina, voor diameter (d) zie
tabel 3, lengte = 5 tot 8 mm). De hydrogenering werd
uitgevoerd door waterstof (25 n-liter per uur) en de
caprolactam oplossing in water (35 gew.% caprolactam

in water) bij 90°C, 0,6 MPa en pH 7 gedurende 24 uur van onder naar boven over het bed te pompen.

De overige condities staan vermeld in Tabel 3. In de voeding en de afvoer van de hydrogenering werd de concentratie onverzadigde verbindingen bepaald.

TABEL 3

Exp.	Temp (°C)	verblijf-tijd (min.)	vl. flow (g/h)	H ₂ flow (nl/h)	d _{kat} (mm)
B	90	18	250	25	1,6
C	90	18	250	25	3,2
D	90	9	500	25	1,6
E	90	9	500	25	3,2

Opwerken van de caprolactam oplossing in water door indamping en destillatie leidde tot de eindprodukt kwaliteit weergegeven in Tabel 4.

TABEL 4

Exp.	PAN	PM	ppm in voeding	ppm in afvoer
B	1,9	35000	11	< 1
C	2,3	35000	11	< 1
D	2,3	37000	11	< 1
E	3,0	27000	11	2

De resultaten geven aan dat het gebruik van een gepakte bellen kolom bij gelijke belasting en een hogere verblijftijd tot vergelijkbare zuiverheden leidt, waarbij het waterstof verbruik vele malen hoger is.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de continue zuivering van een water- ϵ -caprolactam mengsel waarbij het mengsel wordt gehydrogeneerd met waterstof in aanwezigheid van een heterogene hydrogeneringskatalysator, met het kenmerk, dat 90-100% van de waterstof aanwezig tijdens de hydrogenering is opgelost in het water- ϵ -caprolactam mengsel.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat 98-100% van de waterstof is opgelost in het water- ϵ -caprolactam mengsel.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat eerst een ϵ -caprolactam water mengsel in contact wordt gebracht met gasvormig waterstof waarbij waterstof in het ϵ -caprolactam water mengsel wordt opgelost en vervolgens dit waterstof bevattend mengsel in contact wordt gebracht met de hydrogeneringskatalysator.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de hoeveelheid waterstof per ton te zuiveren ϵ -caprolactam ligt tussen 0,001-0,2 m^3/ton zonder een eventuele recycle van onomgezet waterstof.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de concentratie ϵ -caprolactam ligt tussen 10-95 gew.%.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de concentratie ϵ -caprolactam ligt tussen 10-40 gew.%.
7. Werkwijze volgens een der conclusie 1-6, met het kenmerk, dat de temperatuur ligt tussen 70-130°C.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de temperatuur ligt tussen 80-100°C.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de hydrogenering wordt uitgevoerd in een vast bed.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de hydrogenering continu wordt uitgevoerd en de verblijftijd ligt tussen 10 seconden en 10 minuten.
- 5 11. Werkwijze voor het activeren van een hydrogeneringskatalysator welke katalysator geschikt is om te worden toegepast in een werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de activering wordt uitgevoerd door de katalysator in contact te brengen met water met daarin opgelost waterstof bij 10 een temperatuur van 70-100°C.
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het water eveneens ϵ -caprolactam bevat.
13. Werkwijze zoals in hoofdzaak is 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	
Belgische nationale aanvraag nr. 9300752		Datum van indiening 19 juli 1993	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 9 december 1993		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 22698 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. ⁵ : C 07 D 201/16			
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl. ⁵		C 07 D	
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 9300752

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP IPC 5 C07D201/16		
Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.		
B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK		
Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen) IPC 5 C07D		
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,0 411 455 (BASF) 6 Februari 1991 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1-13
A	FR,A,1 388 442 (TOYO RAYON KABUSHIKI KAISHA) ---	1-13
A	EP,A,0 138 241 (STAMICARBON (DSM SUBS.)) 24 April 1985 zie voorbeeld 1 ---	1-13
A	FR,A,1 337 527 (SNIA VISCOSA) zie bladzijde 3 ---	1-13
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 15 Maart 1994		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 Kissler, B

1

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9300752

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	FR,A,1 332 193 (BASF) zie het gehele document zie bladzijde 2, regel 14 - regel 18 zie bladzijde 3, regel 46 - regel 51 zie voorbeelden 17,21,22 -----	1,2

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9300752

In het rapport genoemd octrooigefchrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) gefchrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0411455	06-02-91	DE-A- 3925575 DE-D- 59002817 JP-A- 3135958 US-A- 5032684	07-02-91 28-10-93 10-06-91 16-07-91
FR-A-1388442		GEEN	
EP-A-0138241	24-04-85	NL-A- 8303028 CA-A- 1221365 JP-A- 60155155 US-A- 4563308	18-03-85 05-05-87 15-08-85 07-01-86
FR-A-1337527		GEEN	
FR-A-1332193		GEEN	