

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003002

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003002

22 Ingediend: 03.05.96

51 Int.Cl.⁶
C07F7/08, C07F7/10, C07F9/50,
C08F4/58, C08F4/60

41 Ingeschreven:
06.11.97

47 Dagtekening:
06.11.97

45 Uitgegeven:
05.01.98 I.E. 98/01

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

72 Uitvinder(s):
Gerardus Johannes Maria Gruter te Maastricht
Johannus Antonius Maria van Beek te
Maastricht
Henricus Johannes Arts te Sittard

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

54 Siliciumfunctioneel cyclopentadien.

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het functionaliseren van een cyclopentadien. Het kenmerk van de uitvinding is dat cyclopentadien in reactie wordt gebracht met een Bronsted-base, waarna het verkregen anion in reactie wordt gebracht met een dihaloalkylsiliciumverbinding. De uitvinding heeft eveneens betrekking op siliciumfunctionele cyclopentadienen en op overgangsmetaalcomplexen van een overgangsmetaal en een of meerdere liganden op basis van siliciumfunctionele cyclopentadienen.

NL C 1003002

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

SILICIUMFUNCTIONEEL CYCLOPENTADIEEN

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het functionaliseren van een cyclopentadien; de uitvinding heeft tevens betrekking op een siliciumfunctioneel cyclopentadien, alsmede op
10 een silicium- en aminefunctioneel cyclopentadien. De uitvinding heeft eveneens betrekking op daarvan afgeleide overgangsmetaalcomplexen en daarvan afgeleide katalysatorsystemen.

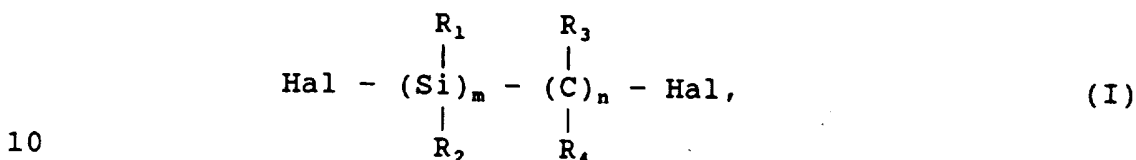
Een werkwijze voor het functionaliseren van
15 een cyclopentadien, welke al dan niet ring-gesubstitueerd is, is bekend uit het artikel van Jutzi et. al. in Synthesis, Juli 1993, pag. 684-6. Daarbij wordt allereerst onder invloed van een Brönsted-base een H-atoom geabstraheerd van het cyclopentadien,
20 onder vorming van het overeenkomstige anion. Als Brönsted-base kan dienen loog (zoals NaOH, KOH), hydrides (zoals KH), alkylalkalimetalverbinding (zoals de Li-alkylen, bijvoorbeeld n-butyllithium). Het aldus verkregen anion wordt aansluitend behandeld met een
25 alkylerend agens.

Nadeel is dat de behandeling met het alkylerend agens vaak lage selectiviteiten oplevert. Daarnaast geeft alkylering van een cyclopentadien, dat reeds ringgesubstitueerd is, veelal een geminale
30 substitutie, (d.w.z. de reeds gesubstitueerde koolstofatoom van de cyclopentadienylering wordt nogmaals gesubstitueerd). Bovenstaande doet zich voor bij alkylering met een siliciumhoudend agens.

Er is derhalve een behoefte aan een werkwijze
35 om een silicium-functionele cyclopentadien te bereiden op een selectievere wijze en waardoor bij gesubstitueerde cyclopentadienen er geen of beduidend minder geminale substitutie optreedt.

1003002

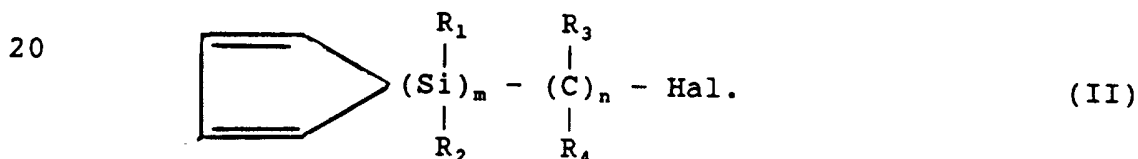
De werkwijze wordt hierdoor gekenmerkt dat het cyclopentadien in reactie wordt gebracht met een Brönsted-base, waarna het verkregen anion in reactie wordt gebracht met een dihaloalkylsiliciumverbinding met de volgende formule:



waarbij de symbolen de volgende betekenissen hebben:

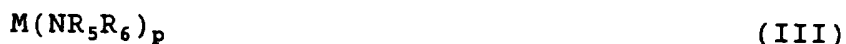
- Hal: een halogeengroep
- R₁-R₄: elk waterstof of een al dan niet-gesubstitueerde alkyl-, aryl- of aralkyl groep
- 15 - m, n: ≥ 1

Door een dergelijke reactie wordt een siliciumfunctioneel cyclopentadien gevormd met de formule:



25 Een dergelijke verbinding (II) is in de literatuur nog niet bekend.

Door verbinding (II) met een (aard-)alkalimetaalamide met de formule:



waarbij de symbolen de volgende betekenis hebben:

30 M: (aard-)alkalimetaal, gekozen uit groep 1 of 2 van het Periodiek Systeem der Elementen

R₅, R₆: elk waterstof of een al dan niet-gesubstitueerde alkyl-, aryl- of aralkyl-groep

35 p: aantal (NR₅R₆)-groepen:

p = 1 voor M = alkalimetaal

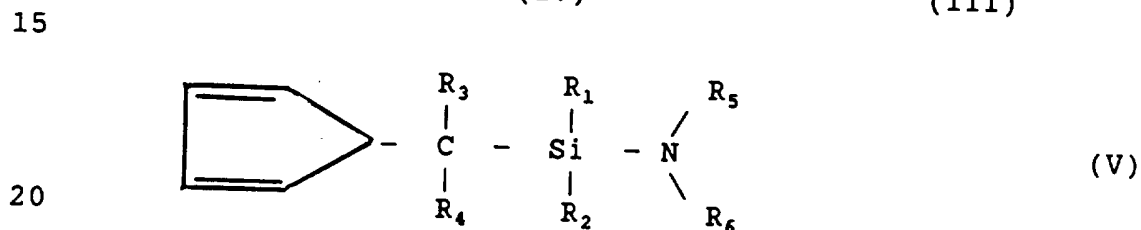
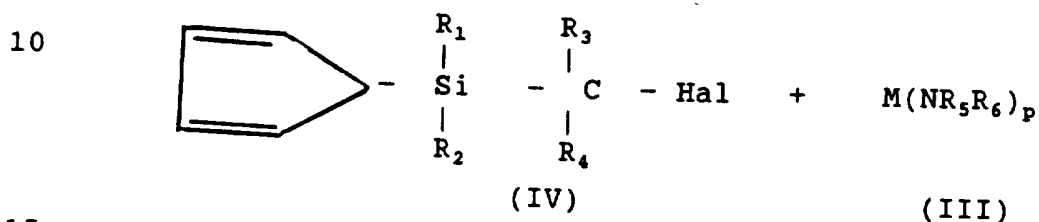
p = 2 voor M = aardalkalimetaal,

te laten reageren, is het eveneens mogelijk een gefunctionaliseerd cyclopentadien te bereiden, dat

1003002

zowel een amine- als een silicium-functionaliteit in de substituent heeft.

Verrassenderwijs is gebleken, dat bij toepassing van een verbinding (I) resp. (II), waarin $m = n = 1$, er door de reactie met het (aard-)alkali-metaalamide een inversie van de substitutie aan de cyclopentadienyl-ring optreedt. In formule-vorm weergegeven:



Een dergelijke verbinding (V) is in de literatuur niet beschreven, noch is een dergelijk werkwijze beschreven noch gesuggereerd. Het is hier voor de eerste maal dat een dergelijke verbinding is gesynthetiseerd. In het bijzonder de substituent-inversie is een in de literatuur onbekend fenomeen.

De in de formules (I)-(V) aanwezige substituenten R_1-R_6 zijn een H-groep of een al dan niet gesubstitueerde alkyl-, aryl-, of aralkylgroep. De Hal-groep in formules (I), (II) en (IV) is een halogeengroep uit groep 17 van het Periodiek Systeem der Elementen. Bij voorkeur is de HAL-groep een Cl-groep; hierdoor verkrijgt verbinding (II) een verhoogde sensibiliteit voor volgreacties.

De in formules (II), (IV) en (V) aangeduide cyclopentadienyl-groep (de - groep) kan eveneens ringgesubstitueerd zijn. Geschikte substituenten zijn hier alkyl-, aryl-, en aralkylgroepen. Met voorkeur

1003002

zijn er alkyl-groepen als substituent aanwezig. Dergelijke substituenten kunnen ook deel uitmaken van een ringsysteem, zoals zich dat b.v. voordoet bij cyclopentadieenderivaten die afgeleid zijn van indeen, 5 tetrahydroindeen, fluoreen en soortgelijke verbindingen. Voorbeelden van substituenten zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, fenyl, benzyl, cyclohexyl, trimethylsilyl. Het cyclopentadien kan ook een heterocyclopentadien zijn. 10 Hier en hierna wordt onder een heterocyclopentadien een verbinding verstaan die is afgeleid van cyclopentadien, maar waarin ten minste één van de C-atomen in de 5-ring vervangen is door een heteroatoom, waarbij het heteroatoom gekozen is uit groep 14, 15 of 15 16 van het Periodiek Systeem der Elementen. Als er meer dan één heteroatoom in de 5-ring aanwezig is, kunnen deze heteroatomen zowel gelijk als verschillend zijn. Met meer voorkeur is het heteroatoom gekozen uit de groep 15, met nog meer voorkeur is het heteroatoom 20 fosfor.

De omzetting van het uitgangs-cyclopentadien vindt plaats onder invloed van een Brönsted-base, welke een H-atoom van het cyclopentadien abstraheert onder vorming van een anion. Bij voorkeur wordt hiervoor een 25 lithiumalkylverbinding, met nog meer voorkeur n-butyl-lithium toegepast. Deze verbindingen zijn in staat om met een hoge snelheid en selectiviteit het anion te vormen. Het anion wordt vervolgens in contact gebracht met de dihaloalkylsiliciumverbinding volgens formule 30 (I).

Zowel de vorming van het anion als de reactie met verbinding (I) vinden gewoonlijk in een oplosmiddel plaats. Geschikte oplosmiddelen zijn die stoffen waarin zowel uitgangsprodukt als reactieprodukt oplosbaar 35 zijn. In aanmerking komen b.v. koolwaterstoffen (zoals b.v. butaan, pentaan), alsook ethers.

1003002

Met meer voorkeur wordt als oplosmiddel die
verbinding genomen die een Lewis-base karakter heeft;
dit bevordert de H-abstractie. In het bijzonder zijn
hiervoor ethers geschikt, zowel zwakke Lewisbase-ethers
5 (een base waarvan het geconjungeerd zuur een pKa-waarde
 $\leq -2,5$ heeft, zoals dimethoxyethaan, diethylether en
dioxaan), alsook, en bij voorkeur sterke Lewisbase
ethers (zoals tetrahydrofuran (THF) met een
overeenkomstige pKa-waarde van -2.0).

10 De temperatuur waarbij de vorming van (II) of
(V) plaatsvindt ligt gewoonlijk tussen -40 en $+50^{\circ}\text{C}$,
bij voorkeur ligt de reactietemperatuur tussen 10 en
 35°C .

15 De druk waarbij de reacties worden uitgevoerd
is niet kritisch; atmosferische druk is reeds
voldoende.

Zoals hiervoor reeds aangegeven leidt de
reactie van een verbinding met formule (III) met een
specifieke vorm van verbinding (II), nl. die waarin
20 $m = n = 1$, tot een onverwachte substituent-inversie.
Hierbij verandert het atoom, dat direkt gesubstitueerd
is aan de cyclopentadienylgroep: is dat in formule (II)
het Si-atoom, in het eindprodukt (V) is het een C-atoom
dat aan de cyclopentadienylgroep zit. Derhalve is deze
25 uitvinding van bijzondere waarde voor die silicium-
functionele cyclopentadienen met $m = n = 1$. Het is
gebleken dat het van voordeel is dat de substituenten
 R_1 en R_2 alkylgroepen, in het bijzonder methylgroepen
zijn; en dat R_3 en R_4 een H-groep zijn; hierdoor
30 verloopt de substituent-inversie met een hogere
selectiviteit.

De siliciumfunctionele cyclopentadienen
volgens de uitvinding zijn voor velerlei toepassingen
geschikt. In het bijzonder zijn zij geschikt in een
35 overgangsmetaalcomplex van een overgangsmetaal en één
of meerdere liganden op basis van een cyclopentadien.

1003002

Als cyclopentadien-ligand kunnen een of meerdere van de bovengenoemde siliciumfunctionele cyclopentadienen volgens de uitvinding worden toegepast.

5 Meer in het bijzonder geldt dit, als een dergelijke overgangsmetaalcomplex wordt toegepast als katalysator in een katalysatorsysteem voor de polymerisatie van een α -olefine, waarbij het katalysatorsysteem ook een co-katalysator bevat. In zo'n situatie is het overgangsmetaal in het complex
10 gekozen uit groep 3-6 van het Periodiek Systeem der Elementen.

De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op een werkwijze voor de polymerisatie van een α -olefine, waarbij een bovengenoemd katalysatorsysteem
15 wordt toegepast.

De polymerisatie van α -olefinen, bijvoorbeeld etheen, propheen, buteen, hexeen, octeen en mengsels daarvan en met dienen kunnen worden uitgevoerd in aanwezigheid van de metaalcomplexen met de
20 cyclopentadienyl-verbindingen volgens de uitvinding als ligand. In het bijzonder geschikt zijn hiervoor de complexen van overgangsmetalen, niet in hun hoogste valentietoestand, waarin juist één van de cyclopentadienyl-verbindingen volgens de uitvinding als
25 ligand aanwezig is en waarin het metaal tijdens de polymerisatie kationisch is. Deze polymerisaties kunnen op de daarvoor bekende wijze worden uitgevoerd en de toepassing van de metaalcomplexen als katalysatorcomponent maakt geen wezenlijke aanpassing
30 van deze werkwijzen noodzakelijk. De bekende polymerisaties worden uitgevoerd in suspensie, solutie, emulsie, gasfase of als bulkpolymerisatie. Als co-katalysator wordt gebruikelijk een organometaalverbinding toegepast, waarbij het metaal
35 gekozen is uit Groep 1, 2, 12 of 13 van het Periodiek Systeem der Elementen. Genoemd kunnen worden

1003002

bijvoorbeeld tri-alkylaluminium, alkylaluminium-
halogenides, alkylaluminoxanen, (zoals
methylaluminoxanen), tris(pentafluorofenyl)boraat,
dimethylaniliniumtetra(pentafluorofenyl)boraat of
5 mengsels daarvan. De polymerisaties worden uitgevoerd
bij temperaturen tussen -50°C en $+350^{\circ}\text{C}$, meer in het
bijzonder tussen 25 en 250°C . Toegepaste drukken liggen
tussen algemeen tussen atmosferische druk en 250 MPa
voor bulkpolymerisaties meer in het bijzonder tussen 50
10 en 250 Mpa, voor de overige polymerisatieprocessen
tussen $0,5$ en 25 MPa. Als verdeel- en oplosmiddelen
kunnen bijvoorbeeld koolwaterstoffen worden toegepast
als pentaan, heptaan en mengsels daarvan. Ook
aromatische, eventueel geperfluoreerde koolwaterstoffen
15 komen in aanmerking. Eveneens kan het in de
polymerisatie te gebruiken monomeer als verdeel- of
oplosmiddel toegepast worden.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de
hand van voorbeelden en vergelijkende experimenten;
20 deze zijn niet bedoeld om de uitvinding te beperken.

Voorbeeld I

In een 1500 ml reactor werd $31,0$ g
tetramethylcyclopentadien ($0,24$ mol) opgelost in 500
25 ml tetrahydrofuran (THF) en gekoeld tot 2°C . Vervolgens
werd 160 ml n-butyllithium ($1,6\text{M}$ in hexaan, $0,26$ mol)
toegegedruppeld. Hierna werd gedurende 18 uur bij
kamertemperatuur met een mechanische roerder geroerd.
Het verkregen reactiemengsel werd gekoeld tot -90°C .
30 Vervolgens werd $36,3$ g chloormethyldimethyl-
silylchloride ($0,28$ mol) in één keer toegevoegd. Daarna
werd het koelbad verwijderd, waarbij men het
reactiemengsel op kamertemperatuur liet komen en in
totaal gedurende 18 uur werd het reactiemengsel
35 geroerd. Vervolgens werd 200 ml water toegevoegd. De
THF werd in een rotatieverdamer afgedampt en het

1003002

residu werd 3x geëxtraheerd met 200 ml ethoxyethaan. De gecombineerde etherlagen werden gedroogd op natriumsulfaat, het natriumsulfaat afgefiltreerd en het filtraat ingedampt. Het residu (58,0 g) had een
5 zuiverheid van >98% (bepaald met gaschromatografie (GC)) aan (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)-chloormethyldimethylsilaan.

Voorbeeld II

10 15,9 g difenylfosfine (85 mmol) werd opgelost in 100 ml ether. De oplossing werd gekoeld tot 2°C, waarna 53 ml n-butyllithium (1,6M in hexaan, 85 mmol) werd toegedruppeld. Na de dosering werd ½ uur geroerd bij 2°C, vervolgens 18 uur bij kamertemperatuur (het
15 lithiumdifenylfosfine was niet volledig oplosbaar). Hierna werd 100 ml THF toegevoegd. Hierdoor werd een donkerrode homogene oplossing verkregen. Deze oplossing werd toegedruppeld aan een oplossing van 19,5 g (85 mmol) (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)chloormethyldimethylsilaan zoals verkregen in Voorbeeld I in
20 150 ml THF bij 2°C. Het reactiemengsel werd 18 uur geroerd bij kamertemperatuur. Vervolgens werd de THF afgedampt. Aan het residu werd 200 ml petroleumether toegevoegd, het neerslag afgefiltreerd, en het filtraat ingedampt. Het residu was zuiver (difenylfosfinomethyl)
25 (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)dimethylsilaan. De opbrengst was 31,8 g.

Voorbeeld III

30 1,22 g di-isopropylamine (12 mmol) werd opgelost in 25 ml THF en gekoeld tot 2°C. Vervolgens werd 7,5 ml n-butyllithium (1,6 M in hexaan; 12 mmol) toegedruppeld en daarna werd een ½ uur geroerd bij kamertemperatuur. Aan de verkregen oplossing werd 2,70
35 g (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)chloormethyldimethylsilaan (12 mmol), zoals verkregen in Voorbeeld

1003002

I toegedruppeld. Het reactiemengsel werd 18 uur geroerd bij kamertemperatuur.

De THF werd afgedampt en aan het residu werd 100 ml ether toegevoegd, waarna de gevormde zouten werden
5 afgefiltreerd en het filtraat ingedampt waarbij 3,0 g residu werd verkregen. Uit GC-analyse bleek een conversie van 100% en een zuiverheid >90% van (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-methyl)l)(N,N-diisopropylamino)dimethylsilaan.

10

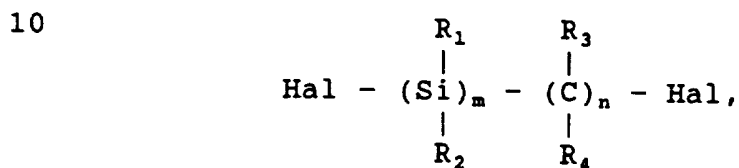
Voorbeeld IV

Voorbeeld III werd herhaald, waarbij werd uitgegaan van 1,75 g (13,5 mmol) di-n-butylamine en 3,05 g (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-yl)-
15 chloormethyl dimethylsilaan (13,3 mmol). Uit GC-analyse bleek een 100% conversie. Na indampen werd 3,95 g (1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien-5-methyl)l)(N,N-di-n-butylamino)dimethylsilaan verkregen.

1003002

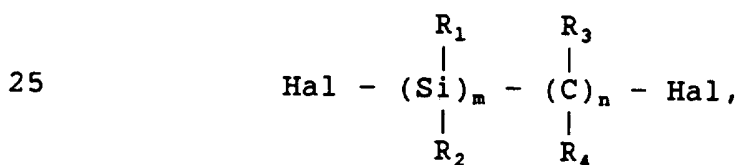
C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het functionaliseren van een
5 cyclopentadien, met het kenmerk, dat het
cyclopentadien in reactie wordt gebracht met een
Brönsted-base, waarna het verkregen anion in
reactie wordt gebracht met een dihaloalkyl-
silicium-verbinding met de volgende formule:



15 waarbij de symbolen de volgende betekenis hebben:

- Hal: een halogeengroep
 - R₁-R₄: elk waterstof of een al dan niet-
gesubstitueerde alkyl-, aryl- of aralkylgroep
 - m, n: ≥ 1.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat het anion in reactie wordt gebracht met een
dihaloalkylsiliciumverbinding met de formule



30 waarna het verkregen reactieproduct wordt
behandeld met een (aard-)alkalimetaalamide met de
formule:



- 35
- waarbij de symbolen de volgende betekenissen
hebben:
- M: (aard-)alkalimetaal, gekozen uit groep 1
of 2 van het Periodiek Systeem der
Elementen
 - R₅, R₆: elk waterstof of een al dan niet-
gesubstitueerde alkyl-, aryl- of
aralkyl-groep

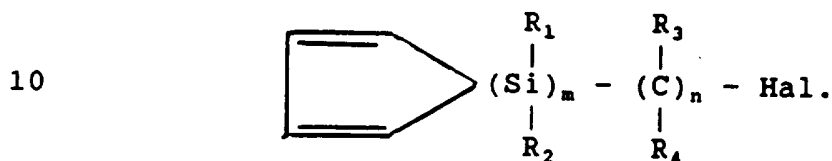
1003002

- p: aantal (NR₅R₆)-groepen:
 p = 1 voor M = alkalimetaal
 p = 2 voor M = aardalkalimetaal,

3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk dat m = n = 1.

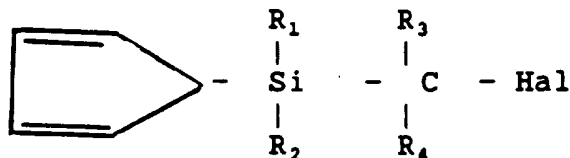
5

4. Silicium-functioneel cyclopentadien met de formule:



5. Silicium-functioneel cyclopentadien met de formule:

15

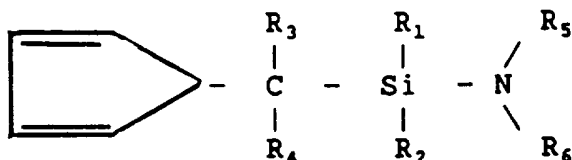


6. Silicium-functioneel cyclopentadien volgens een der conclusies 3-4, met het kenmerk dat m = n = 1 en R₁-R₆ = H.

20

7. Silicium-functioneel cyclopentadien met de formule:

25



8. Silicium-functioneel cyclopentadien volgens een der conclusies 3-6, met het kenmerk, dat de Hal-groep een Cl-groep is.

30

9. Silicium-functioneel cyclopentadien volgens een der conclusies 3-8, met het kenmerk, dat de cyclopentadienyling enkelvoudig of tweevoudig gesubstitueerd is.

35

10. Silicium-functioneel cyclopentadien volgens een der conclusies 3-9, met het kenmerk, dat de cyclopentadienyling drie- of viervoudig

1003002

gesubstitueerd is.

11. Silicium-functioneel cyclopentadien volgens een der conclusies 3-10, met het kenmerk, dat de cyclopentadienyling afgeleid is van indeen, fluoreen of benzoindeen.
5
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat als Brönsted-base een Li-alkylverbinding wordt toegepast.
13. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat butyllithium wordt toegepast.
10
14. Overgangsmetaalcomplex van een overgangsmetaal en een of meerdere liganden op basis van een cyclopentadien, met het kenmerk, dat het ligand een silicium-functioneel cyclopentadien is volgens een der conclusies 3-11.
15
15. Katalysatorsysteem voor de polymerisatie van een α -olefine omfattende het overgangsmetaalcomplex volgens conclusie 14 en een cokatalysator, en waarbij het overgangsmetaal in het complex gekozen is uit groep 3-6 van het Periodiek Systeem der Elementen.
20
16. Werkwijze voor de polymerisatie van een α -olefine, met het kenmerk dat de polymerisatie wordt uitgevoerd onder invloed van het katalysatorsysteem van conclusie 15.
25
17. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat als amide een lithiumdialkylamide wordt toegepast.
18. Silicium-functioneel cyclopentadien volgens een der conclusies 9-10, met het kenmerk, dat de cyclopentadienyling viervoudig gesubstitueerd is met een methylgroep.
30

1003002

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
 RAPPORT BETREFFENDE
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 8639NL
Nederlandse aanvraag nr. 1003002	Indieningsdatum . 3 mei 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 3 mei 1996	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27489 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 07 F 7/08, C 07 F 7/10, C 07 F 17/00, C 08 F 10/00, C 08 F 4/64, // C 07 F 9/50	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 07 F, C 08 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 1003002

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C07F7/08 C07F7/10 C07F17/00 C08F10/00 C08F4/64
//C07F9/50

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 C07F C08F

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.
X	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 1960, bladzijden 1986-1990, XP002020212 SCHAAF, R.L. ET AL.: "ferrocenes. I. synthesis of siloxanylferrocenes" zie het gehele document ---	1,3-6
X	WO 93 08199 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 29 April 1993 zie het gehele document ---	7,9, 14-16
X	EP 0 256 981 A (CIBA-GEIGY AG) 24 Februari 1988 zie voorbeeld 16 ---	14
	-/--	

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

4 December 1996

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

Rinkel, L

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1003002

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 14, 7 Oktober 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 136984z, TSUTSUI, T. ET AL.: "olefin polymerization catalyst" XP002020213 zie samenvatting & JP 03 059 007 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 14 Maart 1991 ---	14
P,X	EP 0 729 969 A (CIBA-GEIGY AG) 4 September 1996 zie het gehele document -----	14

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octroofamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1003002

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9308199	29-04-93	CA-A- 2098381	16-04-93
		EP-A- 0563365	06-10-93
		JP-T- 6503585	21-04-94

EP-A-256981	24-02-88	CA-A- 1332949	08-11-94
		DE-A- 3784199	25-03-93
		JP-A- 63041483	22-02-88
		KR-B- 9508288	27-07-95
		US-A- 4963470	16-10-90
		ZA-A- 8705672	01-02-88

EP-A-729969	04-09-96	CA-A- 2170099	25-08-96
		JP-A- 8259584	08-10-96
