



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1009767A3  
INDIENINGSNUMMER : 09500936  
Internat. klassif. : C01B B01J  
Datum van verlening : 05 Augustus 1997

---

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  
10 November 1995 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 : WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN HYDROXYLAMMONIUMZOUTEN.

UITVINDER(S) : Van Lieshout Lambertus Hubertus Wilhelmus Maria, Groot Berghem 11,  
NL-6235 BK Meerssen (NL);Schevelier Peter Arnold Ceciliaan, Stategaard 21,NL-6227 GK  
Maastricht (NL);Lefferts Leonardus, Hugo de Grootstraat 5, NL-6181 BG Stein (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 05 Augustus 1997  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :



L. WUYTS  
ADVISEUR

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN HYDROXYLAMMONIUMZOUTEN

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een hydroxylammoniumzout door katalytische reductie van nitraationen in zuur milieu in aanwezigheid van een geactiveerde katalysator welke katalysator dragerdeeltjes omvat met metaaldeeltjes met palladium en platina.

Een belangrijke toepassing van hydroxylammoniumzouten is de bereiding van oximen uit ketonen of aldehyden, in het bijzonder de bereiding van cyclohexanonoxim uit cyclohexanon. Voor de bereiding van een oxim is een kringloopproces bekend. Het reactiemedium wordt zuur gebufferd door bijvoorbeeld fosforzuur en/of zwavelzuur en de bufferzouten afgeleid van deze zuren, bijvoorbeeld alkali- en/of ammoniumzouten. In de hydroxylammoniumsynthese worden nitraationen resp. stikstofdioxiden met waterstof omgezet tot hydroxylammoniumionen, dit verloopt volgens onderstaande reactievergelijking:

25



Bekende katalysatoren om hydroxylammoniumzouten te bereiden zijn bijvoorbeeld katalysatoren van de firma Johnson Matthey en de firma Degussa. De activiteit en selectiviteit van deze katalysatoren kan echter nog worden verbeterd.

Doel van de uitvinding is nu om een werkwijze te verschaffen waarbij de katalysatoren een nog betere selectiviteit en/of activiteit bezitten.

35

Dit doel wordt bereikt doordat de relatieve concentratie van het palladium en het platina in elk metaaldeeltje op de dragerdeeltjes vrijwel hetzelfde is.

Bij de huidige commerciële katalysatoren is dit niet het geval.

Vrijwel hetzelfde is hier gedefinieerd als een standaarddeviatie van de platinaconcentratie in de palladium-platinalegeringsdeeltjes in gewichtsprocenten van maximaal 4% absoluut.

Bij voorkeur is de aldus gedefinieerde standaardconcentratie kleiner dan 3,5%, in het bijzonder kleiner dan 3%.

De gewichtsverhouding van het palladium ten opzichte van het platina kan liggen tussen 6:4 en 9,9:0,1. Bij voorkeur ligt de verhouding tussen 7:3 en 9,5:0,5.

Als drager kan in principe een materiaal dat stabiel is in het reactiemedium toegepast worden, zoals bijvoorbeeld actieve kool, grafiet of grafiet fibrillen.

De gemiddelde deeltjesgrootte van de drager is in de praktijk kleiner dan 50  $\mu\text{m}$ . Met gemiddelde deeltjesgrootte wordt bedoeld dat 50 vol.% van de deeltjes groter zijn dan deze diameter. Een drager waarbij tenminste 90 % van de totale hoeveelheid deeltjes een diameter kleiner dan 20  $\mu\text{m}$  heeft is echter ook bijzonder geschikt gebleken. Gezien de fijnheid van de dragerdeeltjes zou het affiltreren van de katalysator wel eens moeilijk kunnen verlopen. Door toevoeging van een hoeveelheid inert materiaal, bijvoorbeeld toegepast dragermateriaal, met een deeltjesdiameter groter dan die van de dragerdeeltjes, bijvoorbeeld 20-100  $\mu\text{m}$  kan een normaal verloop van de filtratie worden bereikt zonder nadeel voor de activiteit van de katalysator. Per gram katalysatormateriaal is een hoeveelheid van 0,3-10 g inert materiaal zeer geschikt.

De gemiddelde deeltjesgrootte is in de praktijk groter dan 0,1  $\mu\text{m}$ . Indien een cross-flow filtratietechniek toegepast wordt, is de

deeltjesgrootte bij voorkeur groter dan 1  $\mu\text{m}$ , in het bijzonder groter dan 5  $\mu\text{m}$ . Indien een meer conventionele filtertechniek wordt toegepast, is de deeltjesgrootte bij voorkeur groter dan 10  $\mu\text{m}$ .

5 De katalysator dient te worden geactiveerd door de aanwezigheid van een of meer elementen uit de groep Cu, Ag, Au, Cd, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb en Bi. Ook verbindingen die de betreffende elementen bevatten kunnen worden toegepast, bijvoorbeeld oxiden, 10 nitraten, fosfaten, sulfaten, halogeniden, tartraten, oxalaten, formiaten en acetaten. De elementen of de verbindingen daarvan kunnen op de katalysator worden aangebracht of aan het reactiemedium worden toegevoegd. Een zeer geschikt resultaat kan worden bereikt indien 15 per gram edelmetaal op de katalysator 0,01-5 mg element(en) uit bovenstaande groep, aanwezig is.

De  $\text{H}_2$ -druk waarbij deze reactie plaatsvindt ligt in het algemeen tussen 1 en 50 bar, bij voorkeur tussen 5 en 25 bar. Het gebruikte  $\text{H}_2$  kan al dan niet 20 worden gezuiverd. Zuivering kan plaatsvinden met behulp van bijvoorbeeld actieve kool ten behoeve van de verwijdering van organische componenten, een palladium-katalysator t.b.v zuurstofverwijdering, en/of zinkoxide voor de verwijdering van zwavel en ruthenium 25 t.b.v. de omzetting van CO en  $\text{CO}_2$ . In het geval helium bij het  $\text{H}_2$  wordt gemengd kan het helium worden gezuiverd met behulp van actieve kool.

De bereiding van hydroxylammoniumzouten kan worden uitgevoerd bij een pH tussen 1 en 6, bij 30 voorkeur tussen 1 en 4.

De temperatuur kan variëren tussen 20 en 90°C, bij voorkeur wordt een temperatuur tussen 30 en 70°C toegepast.

De uitvinding zal verder worden toegelicht 35 aan de hand van onderstaande voorbeelden zonder daartoe te worden beperkt.

Voorbeelden en vergelijkende experimenten

De voorbeelden en vergelijkende experimenten werden uitgevoerd in een gethermostreerde drukreactor van chroom-nikkel staal met een inwendige diameter van 80 mm en een volume van circa 300 ml volgens de volgende werkwijze: De reactor was voorzien van vier 8 mm brede keerschotten en een 6-bladige turbineroeder met een doorsnede van 40 mm en schoepen van 10x10 mm. De reactor werd bedreven als een drie-fasen slurry reactor met een continue doorstroming van de vloeistof- en gasfasen, terwijl de vaste, poedervormige katalysator in de reactor werd gehouden met behulp van een Teflon<sup>R</sup> membraanfilter in de vloeistofuitgang. De reactor werd met behulp van een pomp gevoed met een vloeibare voeding die 3,2 mol/l salpeterzuur opgelost in een waterige 3,3 mol/l fosforzure buffer met daarbij 0,1 mol/l NaOH. Het volume van de vloeistoffase werd in de reactor constant op 115 ml gehandhaafd. De reactor werd bovendien gevoed met waterstof. De reactordruk werd op een constant niveau gehouden met behulp van een drukregelaar in de gasuitgang; het afgas werd vóór de drukregelaar gekoeld, terwijl het totale afgasdebiet achter de drukregelaar werd gemeten. Bij constante totale druk werd de partiëlespanning waterstof gevarieerd door mengen met helium. De reactor werd bedreven bij een constante pH van 1,8. Daartoe werd de toevoer van H<sup>+</sup> via de voeding aangepast aan het verbruik door reactie met behulp van een pH-meting in de vloeistofuitgang en aanpassing van het voedingsdebiet. Alle producten werden on-line geanalyseerd. De concentraties gassen N<sub>2</sub>, NO en N<sub>2</sub>O in het afgas werden met behulp van een gaschromatograaf gemeten. De concentraties hydroxylamine en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> werden, naast het resterende H<sup>+</sup> door een automatische titrator bepaald. De katalysatoren werden aan de reactor toegediend, de concentraties staan weergegeven in de navolgende

Tabellen. Er werd gestreefd naar een constante activiteit in de reactor, dat wil zeggen dat naar gelang de activiteit van de katalysator er meer of minder katalysator gebruikt werd. Daarna werd de reactor gesloten en met helium geïnertiseerd. Na inertiseren werd een druk van 40 bar H<sub>2</sub> aangelegd en werd de reactor gevuld met 115 ml vloeistof met de samenstelling van het produkt. Vervolgens werd de opstelling gestart door voeding in te pompen. De temperatuur bedroeg 55°C en de roersnelheid was 1300 rpm (rotaties per minuut).

De katalysator werd geactiveerd met Ge, dat als oplossing van GeO<sub>2</sub> in water of opgelost in de voeding, in stappen in de loop van het experiment werd gedoseerd. De eerste dosering werd telkens binnen enkele minuten (tussen 1 en 10 minuten) na de start gedaan.

De activering werd als volgt uitgevoerd:

Eerste dosering van ca. 0,0625 ML (monolaag) Ge, gevolgd door eenzelfde hoeveelheid na 24 uur tot totaal 0,125 ML; daarna telkens na 48 uur 0,0625 ML Ge tot totaal 0,31 of 0,375 ML.

Het begrip monolaag is als volgt gedefinieerd: een volledige monolaag Ge is gelijk aan het aantal Pd en/of Pt atomen in het oppervlak van de metaaldeeltjes. Dit aantal kan worden bepaald met CO chemisorptie onder de aanname dat elk edelmetaal atoom in het oppervlak één CO molecuul adsorbeert.

Activering in stappen werd toegepast omdat de optimale activeringsgraad niet vooraf bekend is.

Afhankelijk van de activiteit van de katalysator lag het debiet van de voeding tussen 0,9 en 5 ml/min, waarbij de concentratie hydroxylamine steeds typisch 0,9-1,0 mol/l bedroeg.

De activiteit A, uitgedrukt in mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/g<sub>net</sub>.hr werd berekend als som van de produkt-opbrengst volgens

betrekking (1):

$$A = Y\text{-HYAM} + Y\text{-NH}_4^+ + Y\text{-N}_2 + Y\text{-NO} + Y\text{-N}_2\text{O} \quad (1)$$

5 Hierbij staat Y voor yield=opbrengst,  
 hyam=hydroxylamine. De hoeveelheid metaal in de  
 katalysator in gram is  $g_{\text{met}}$ . De opbrengst van de  
 produkten in de vloeistoffase werd berekend op basis  
 van de getitreerde concentraties  $c$  in mol/l, het  
 10 vloeistofdebiet  $Q_{\text{voeding}}$  in ml/min en het met de  
 katalysator ingewogen edelmetaal uitgedrukt in g ( $g_{\text{met}}$ )  
 volgens (2):

$$Y(x) = c(x) * Q_{\text{voeding}} * 60 / g_{\text{met}} \quad (2)$$

15

waarin  $x$  hydroxylamine of  $\text{NH}_4^+$  kan zijn.  $Q_{\text{voeding}}$  werd  
 berekend uit de gewogen afname van de voeding (in g) in  
 de tijd en de dichtheid van de vloeistof (g/ml) die  
 vóór gebruik werd gemeten.

20

De opbrengsten van de produkten in de gasfase werden  
 berekend uit de door de gaschromatograaf gemeten  
 concentraties  $c$  in vol%, het afgasdebiet  $Q_{\text{gas}}$  in Stl/hr  
 en de hoeveelheid edelmetaal  $m$  (g):

25

$$Y(y) = a * [c(y)/100] * Q_{\text{gas}} * 1000 / (24,04 * g_{\text{met}}) \quad (3)$$

waarin  $y$  staat voor  $\text{N}_2$ , NO of  $\text{N}_2\text{O}$  en waarbij

30

$a = 1$  in het geval van NO

$a = 2$  bij  $\text{N}_2$  en  $\text{N}_2\text{O}$

De factor 24,04 is het molair gasvolume in L bij 1 atm,  
 20 °C.

35

$Q_{\text{gas}}$  werd berekend door sommering van de gemeten  
 toegevoerde voedingsgassen en de berekende gevormde

gasvormige produkten, verminderd met het berekende gesommeerde H<sub>2</sub>-verbruik voor alle produkten.

De selectiviteit S, weergegeven in %, van elke katalysator werd berekend met behulp van de eerder bepaalde opbrengst Y en de activiteit A volgens:

$$S(z) = 100 * Y(z) / A \quad (4)$$

10 waarin z staat voor een van de produkten hydroxylamine, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, NO, of N<sub>2</sub>O.

De selectiviteiten zijn dus gebaseerd op omgezet NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en berekend aan de hand van de gemeten produkten.

De gewichtsverhouding van het palladium en het platinum van de separate metaaldeeltjes werd met behulp van transmissie-electronenmicroscopie (TEM) met elementanalyse, energie dispersieve röntgen analyse (EDX) bepaald. Het gebruikte apparaat was een VG HB-5 STEM<sup>R</sup> van de firma Vacuum Generators uitgerust met een 'Field Emissie Gun (FEG)'.  
15

De katalysator werd eerst ingebed in polymethylmethacrylaat (PMMA) daarvan werden coupes met een dikte van 70 nm gesneden. Vervolgens worden 5 dragerdeeltjes geselecteerd waarna per dragerdeeltje 5 afzonderlijke metaaldeeltjes werden gemeten, 4 metaaldeeltjes bevonden zich aan de rand van het dragerdeeltje en 1 metaaldeeltje bevond zich in het midden van het dragerdeeltje. De coupes werden vervolgens in een transmissie electronen microscoop (TEM) met een electronenbundel bestraald. De versnelspanning bedroeg 120 kV. Hierdoor werd elementspecifieke röntgenstraling gegenereerd in de coupes die met behulp van een Tracor-Explorer<sup>R</sup> EDX detector gedetecteerd werd gedurende 500 seconden. Uit de gemeten hoeveelheid röntgenstraling werd de Pd/Pt verhouding berekend. Hierbij werd uitgegaan van een normering van de Pd+Pt concentraties op 100%. De  
25  
30  
35



gehalten zijn weergegeven in de tabellen.

Voorbeeld I en Vergelijkende Experimenten A-C

In de eerste reeks experimenten zijn  
5 katalysatoren getest bij 40 bar H<sub>2</sub> druk. De  
katalysatoren hadden een 80-20 verhouding Pd/Pt.  
Activiteit en selectiviteit zijn gegeven bij de Ge  
doserings met maximale selectiviteit naar hydroxylamine.  
De katalysator met een standaard deviatie Pt in de  
10 Pd/Pt legering van 2,5 vertoonde zowel een hogere  
selectiviteit als activiteit zoals blijkt uit Tabel I.

Tabel I

Type	Pd belading gew%	Pt belading gew%	standaard- deviatie [Pt] per metaaldeeltje gew% abs	maximale hyam selectiviteit %N	activiteit mol NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g <sub>met</sub> .hr
Voorbeeld I	Exp. Kat. 8,3	1,9	2,5	85,5	4,75
Exp. A	EF10R/W Degussa 7,5	1,9	11	81,5	2,85
Exp. B	EF1055R/W Degussa 8,0	1,9	7	83	3,25
Exp. C	10R464 Johnson Matthey 8,1	2,0	5	83,5	2,4

Voorbeeld II en Vergelijkend Experiment D

In deze twee experimenten zijn de katalysatoren die gebruikt zijn bij Vergelijkend Experiment C en Voorbeeld I gebruikt bij een H<sub>2</sub> druk van 12 bar. Door de toepassing van een lagere H<sub>2</sub> druk nemen activiteit en selectiviteit af. Onverwachterwijze is gebleken dat de selectiviteit van de katalysator volgens de uitvinding veel minder achteruitgaat.

Tabel II

Leverancier	Type	Pd belading gew%	Pt belading gew%	standaard deviatie [Pt] per metaaldeeltje gew% abs	maximale hyam selectiviteit %N	activiteit mol NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g <sub>met</sub> .hr
Voorbeeld II	Exp. Kat.	8,3	1,9	2,5	81	2,4
Verg. Exp. D	10R464 Johnson Matthey	8,1	2,0	5	76	1,05

Voorbeelden III-V

Katalysatoren van Engelhard die een 90/10 verhouding Pd/Pt hadden, werden getest bij 8 bar H<sub>2</sub> (voorbeelden III en IV) en 5,5 (voorbeeld V) bar H<sub>2</sub>.  
5 Ondanks de relatief lage druk die werd toegepast werd een hoge selectiviteit verkregen, bij een -voor die druk- zeer acceptabele activiteit. Resultaten staan in Tabel 3.

Tabel III

Leverancier	Type	Pd belading gew%	Pt belading gew%	standaard deviatie [Pt] per metaaldeeltje gew% abs	maximale hyam selectiviteit %N	activiteit mol NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g <sub>met</sub> .hr
Voorbeeld III	Q086-31	9,3	0,85	2,4	81	1,7
Voorbeeld IV	Q086-44	9,2	1,05	2,3	84,5	1,2
Voorbeeld V	Q086-44	9,2	1,05	2,3	85	0,9

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een hydroxylammoniumzout door door katalytische reductie van nitraationen in zuur milieu in aanwezigheid van een geactiveerde katalysator welke katalysator dragerdeeltjes omvat met metaaldeeltjes met palladium en platina, met het kenmerk dat de relatieve concentratie van het palladium en het platina in elk metaaldeeltje vrijwel hetzelfde is.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de concentraties van platina in elk metaaldeeltje een standaard deviatie heeft in gewichtsprocenten ten opzichte van de palladiumconcentratie kleiner dan 4% absoluut.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de concentraties van platina in elk metaaldeeltje een standaard deviatie heeft in gewichtsprocenten ten opzichte van de palladium concentratie kleiner dan 3% absoluut.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de verhouding palladium : platina in elk metaaldeeltje ligt tussen 7:3 en 9,9:0,1.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het dragermateriaal bestaat uit actieve kool, grafiet of grafiet fibrillen.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de deeltjesgrootte van de drager ligt tussen 0,1  $\mu\text{m}$  en 50  $\mu\text{m}$ .
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de katalysator is geactiveerd door de aanwezigheid van een of meer elementen uit de groep Cu, Ag, Au, Cd, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb en Bi.
8. 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.  9500936		8224BE	
		Datum van indiening  10 november 1995	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam)  DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type  --		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.  SN 26554 BE	
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (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: C 01 B 21/14, B 01 J 23/44			
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>			
		Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
Int. Cl.6	C 01 B, B 01 J		
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 9500936

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 6 C01B21/14 B01J23/44

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 6 C01B B01J

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	DE,A,22 31 440 (STAMICARBON) 18 Januari 1973 zie bladzijde 6; conclusies ---	1-8
A	NL,A,7 902 291 (STAMICARBON) 25 September 1980 zie conclusies; voorbeeld II ---	4-6
A	FR,A,2 285 340 (STAMICARBON) 16 April 1976 zie het gehele document -----	7

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 publikatiedatum 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

9 Juli 1996

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

Zalm, W

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

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek  
BE 9500936

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE-A-2231440	18-01-73	BE-A- 785662	02-01-73
		GB-A- 1387725	19-03-75
		NL-A- 7109068	03-01-73
-----			
NL-A-7902291	25-09-80	GEEN	
-----			
FR-A-2285340	16-04-76	NL-A- 7412507	25-03-76
		AR-A- 205757	31-05-76
		AT-B- 350501	11-06-79
		AU-B- 8501475	24-03-77
		BE-A- 833710	23-03-76
		CH-A- 614180	15-11-79
		DE-A- 2542421	01-04-76
		GB-A- 1515190	21-06-78
		JP-A- 51059797	25-05-76
-----			