



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1007904A3
INDIENINGSNUMMER : 09301446
Internat. klassif. : C07C
Datum van verlening : 14 November 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
23 December 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 NEDERLAND.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ALKANOL EN/OF EEN ALKANON.

UITVINDER(S) : Kragten Ubaldus Franciscus, Beijensweide 15, NL-6191 EK Beek L
(NL);Baur Henricus Anna Christiaan, Rosslag 1, NL-6049 BE Herten (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 , 14 November 1995
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

G. DE CUYPERE
Bestuurssecretaris

aanwezig is dat er een aparte waterfase wordt gevormd er zelfs nog meer kobalt in het reactiemengsel blijkt op te lossen. Indien er een aparte waterfase tijdens de ontleding van alkylhydroperoxiden aanwezig is kan de
5 ontledingskatalysator binnen enkele uren zijn activiteit verliezen. Deze aparte waterfase kan ontstaan door water dat als bijproduct wordt gevormd tijdens de oxidatie en ontleding en/of door water dat reeds in het
10 oxidatiemengsel aanwezig is. De negatieve invloed op de levensduur van een heterogene ontledingskatalysator van een aparte waterfase wordt bijvoorbeeld eveneens beschreven in US-A-4042630.

Het doel van de uitvinding is dan ook een werkwijze waarbij een eenvoudig verkrijgbare
15 ontledingskatalysator wordt toegepast en waarbij de ontledingskatalysator zijn activiteit behoudt ondanks (de eventuele) aanwezigheid van water in het oxidatiemengsel.

Dit doel wordt bereikt doordat aan het oxidatiemengsel een hoeveelheid van een basische waterige
20 oplossing wordt toegevoegd waardoor een aparte waterfase met een pH hoger dan 8,5 tijdens de ontleding aanwezig is en waarbij het metaal van de katalysator gekozen wordt uit de groep van Mn, Fe, Co, Ni en Cu en het dragermateriaal stabiel is in aanwezigheid van de aparte basische
25 waterfase.

Gebleken is dat als de ontleding met de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd de ontledingskatalysator zijn activiteit gedurende een lange periode behoudt. Een bijkomend voordeel is dat de
30 ontleding van het alkylhydroperoxide snel verloopt. Een verder bijkomend voordeel is dat met deze werkwijze er relatief veel alkanon in verhouding tot alkanol wordt gevormd. Dit is voordelig indien het alkanon het
uiteindelijk gewenste produkt is. Met de werkwijze volgens
35 de uitvinding is het verder niet nodig water uit het oxidatiemengsel te verwijderen voor of tijdens het ontleden van het alkylhydroperoxide.

Op zich is het bekend uit bijvoorbeeld WO/9216487 en de al eerder genoemde EP-A-0096798 om een oxidatiemengsel met een basische waterige oplossing te behandelen voordat de ontleding plaatsvindt. Met een
5 dergelijke voorbehandeling wordt echter niet bedoeld dat een basische waterige oplossing na de neutralisatie aanwezig blijft bij het oxidatiemengsel waardoor er een aparte waterfase tijdens de ontleding is. Dit blijkt onder andere uit US-A-4238415 waarbij eveneens een dergelijke
10 voorbehandeling wordt uitgevoerd en waarbij de waterfase wordt afgescheiden van het oxidatiemengsel voordat de ontleding van cyclohexylhydroperoxide plaatsvindt. Dat de basische waterfase wordt afgescheiden in de werkwijzen volgens EP-A-0096798 en WO/9216487 is verder evident omdat
15 indien deze afscheiding niet plaatsvindt de zeoliet-A- en silicadragermaterialen zoals die in de voorbeelden van deze octrooischriften worden toegepast zullen oplossen in het water/oxidatiemengsel.

Op zich is het bekend uit onder andere US-A-
20 4238415, GB-A-1382849 en EP-A-0092867 om de homogeen gekatalyseerde ontleding van cyclohexylhydroperoxiden te laten plaatsvinden in aanwezigheid van een basische waterige oplossing. De homogeen gekatalyseerde ontleding is echter niet te vergelijken met de heterogeen
25 gekatalyseerde ontleding. Hierdoor kunnen werkwijzen die bekend zijn voor de homogene gekatalyseerde ontleding in de regel niet met voordeel worden toegepast in een heterogeen gekatalyseerde ontleding.

In de al eerder genoemde US-A-4042630 wordt
30 eveneens een werkwijze beschreven welke tot doel heeft een alkylhydroperoxide in aanwezigheid van een stabiele heterogene chroom bevattende ontledingskatalysator te laten plaatsvinden. Het ontstaan van een aparte waterfase tijdens de ontleding wordt gezien als de oorzaak van het
35 desactiveren van de katalysator. Volgens US-A-4042630 kan een aparte waterfase worden voorkomen door tijdens de ontleding van een cycloalkylhydroperoxide het oxidatiemengsel continu te strippen met een gas waarbij de

waterconcentratie laag blijft. Een nadeel van deze
 werkwijze is echter dat een ingewikkelde ontledingsreactor
 benodigd is waarbij ontleding en strippen tegelijkertijd
 plaats kan vinden en waarbij voorzien moet worden in een
 5 uitgebreide installatie om het stripgas te recirculeren.
 Een ander nadeel is dat met het stripgas naast water ook
 cyclohexaan en reactieproducten zoals cyclohexanol en
 cyclohexanon uit het oxidatiemengsel worden gestript
 waardoor terugwinning van deze waardevolle verbindingen
 10 uit het stripgas noodzakelijk is.

De ontledingskatalysator volgens de uitvinding
 bestaat uit een metaalverbinding, in de regel een
 metaaloxideverbinding, welke metaalverbinding is
 geïmmobiliseerd op een dragermateriaal welk
 15 dragermateriaal stabiel is in aanwezigheid van een aparte
 waterfase met een pH hoger dan 8,5. De metaaloxide-
 verbinding is een metaaloxide van Mn, Fe, Co, Ni en Cu.
 Gebleken is dat metalen die een stabiel anioncomplex
 vormen zoals bijvoorbeeld chroom, minder geschikt zijn om
 20 toegepast te worden in de werkwijze volgens de uitvinding.

Het metaaloxide kan op elke voor de vakman
 bekende werkwijzen op de drager worden aangebracht.
 Dergelijke katalysatoren kunnen bijvoorbeeld in één stap
 uitgaande van eenvoudig te verkrijgen uitgangsmaterialen
 25 worden bereid, door toepassing van in de literatuur
 veelvuldig beschreven methoden zoals impregnatie en
 depositie-precipitatie, zoals bijvoorbeeld is beschreven
 in J.W. Geus, Preparation of Catalysts III pagina 1 t/m
 33, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 16, G.
 30 Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs eds., Elsevier 1983,
 en in P.J. v.d. Brink, A. Scholten, A. v. Wageningen, M.
 D. A. Lamers, A. J. v. Dillen, J.W. Geus, Preparation of
 Catalysts V pagina 527 t/m 536, Studies in Surface Science
 and Catalysis Vol. 63, G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange
 35 and B. Delmon eds., Elsevier 1991. Bijvoorbeeld kan een
 metaalverbinding, welke verbinding niet noodzakelijkerwijs
 het metaaloxide hoeft te zijn, worden opgelost in een
 geschikt oplosmiddel zoals water en vervolgens in contact

worden gebracht met de drager. De metaalverbinding zet zich af op het drageroppervlak en de drager wordt vervolgens gecalcineerd bij een temperatuur van bijvoorbeeld hoger dan 500°C, waarbij het metaaloxide wordt gevormd. Voorbeelden van geschikte metaalverbindingen kunnen in water oplosbare metaalverbindingen zijn zoals bijvoorbeeld $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , $\text{CoO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ en $\text{NiO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ waarbij x gelijk kan zijn aan $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2 of 3 en waarbij y een waarde kan hebben van 0 tot 20.

Het dragermateriaal kan elk organisch of anorganisch dragermateriaal zijn dat stabiel is in aanwezigheid van een aparte waterfase met een pH hoger dan 8,5. Stabiele dragermaterialen zullen niet of nauwelijks oplossen in het reactiemengsel tijdens de ontleding. Bij voorkeur is het dragermateriaal een anorganisch dragermateriaal. Bij voorkeur heeft het dragermateriaal een hydrofiel oppervlak zodat er tijdens de ontleding gemakkelijk een laag water rond de katalysator wordt gevormd. Voorbeelden van geschikte dragermaterialen zijn TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 en kool.

De katalysatoren op basis van Mn, Fe, Co, Ni en Cu zoals beschreven in de al eerder genoemde WO/9216487 met een TiO_2 of ZrO_2 dragermateriaal met hieraan verbonden een ligand, waarbij geen Si-O verbindingen in de katalysator aanwezig zijn, zijn eveneens geschikte ontledingskatalysatoren volgens de uitvinding. Doordat de metaalverbinding en de liganden een complex vormen blijven de metaalverbindingen geïmmobiliseerd op het dragermateriaal. Deze katalysatoren hebben echter als nadeel dat de bereiding van de katalysator in meerdere stappen moet worden uitgevoerd en de uitgangsmaterialen voor deze katalysatoren minder eenvoudig verkrijgbaar zijn. Bij voorkeur wordt dan ook een dragermateriaal toegepast zonder liganden, waarbij de metaalverbinding direkt is verbonden met het dragermateriaal. Dergelijke katalysatoren kunnen in de regel in één stap uitgaande van

eenvoudig te verkrijgen uitgangsmaterialen worden bereid. Een verder voordeel is dat als deze katalysatoren worden toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding er tijdens de ontleding relatief meer alkanon wordt gevormd en de
5 snelheid van de ontledingsreactie hoger is dan in het geval de katalysator volgens WO/9216487 wordt toegepast.

Het gewichtspercentage metaal ten opzichte van het dragermateriaal (betrokken op alleen het metaal) ligt in de regel tussen 0,05 en 8 gew.%. Bij voorkeur ligt het
10 gewichtspercentage hoger dan 0,2 en lager dan 4 gew.%.

Een groep van geschikte ontledingskatalysatoren zijn verder nog de metaaloxiden en de metaalcarbonaten van Mn, Fe, Co, Ni en Cu. Deze groep van katalysatoren wordt gekenmerkt doordat de metaalverbinding en het
15 dragermateriaal identiek zijn.

Eveneens zijn volmetaalkatalysatoren geschikt als ontledingskatalysator, waarbij op het buitenoppervlak van de volmetaalkatalysator een dunne laag van het overeenkomstige metaaloxide is aangebracht. Met een
20 volmetaalkatalysator wordt bedoeld een vaste stof in de vorm van een katalysatordeeltje welke vaste stof geheel of bijna geheel uit metaal bestaat. Een voorbeeld van een geschikte volmetaalkatalysator is een tablet van kobalt waarbij op het buitenoppervlak (door oxidatie van kobalt)
25 een dunne laag van kobaltoxidatie (CoO) aanwezig is.

De basische waterige oplossing welke aan het oxidatiemengsel wordt toegevoegd kan elke waterige oplossing zijn die een aparte waterfase in het oxidatiemengsel vormt met een pH hoger dan 8,5 en inert is
30 met betrekking tot de katalysator. Ammoniakale waterige oplossingen en waterige oplossingen in het algemeen die amines bevatten zijn niet inert met betrekking tot de katalysator volgens de uitvinding en dus ook minder geschikt voor deze uitvinding. In de regel zal de waterige
35 oplossing een opgeloste hoeveelheid alkalimetaalhydroxide, alkalimetaalcarbonaat en/of alkalimetaalfosfaat bevatten.

Voorbeelden van geschikte alkalimetalen zijn natrium en kalium omdat deze metalen eenvoudig te verkrijgen zijn. Bij voorkeur wordt een waterige oplossing met opgelost alkalimetaalhydroxide en bij voorkeur alkalimetaal-
5 carbonaat toegepast omdat deze verbindingen op een eenvoudige wijze gerecirculeerd kan worden zoals bijvoorbeeld staat beschreven in GB-A-1398293. Hierbij wordt de waterfase na de ontleding afgescheiden en vervolgens bij een temperatuur van 550-1200°C verbrandt
10 waarbij vast alkalimetaalcarbonaat wordt verkregen. Het aldus verkregen alkalimetaalcarbonaat kan in water worden opgelost en wederom worden toegepast als de basische waterige oplossing volgens de uitvinding. Het vaste alkalimetaalcarbonaat kan eventueel tot het
15 alkalimetaalhydroxide worden gehydrolyseerd, welke verbinding eveneens kan worden toegepast bij de bereiding van de basische waterige oplossing volgens de uitvinding. Bij voorkeur wordt uitgegaan van alkalimetaalcarbonaat oplossingen omdat de bovengenoemde hydrolyse naar het
20 alkalimetaalhydroxide in dat geval achterwege kan worden gelaten.

Bij voorkeur zal een gedeelte van de basische waterige oplossing bestaan uit de waterfase welke wordt afgescheiden na de ontleding omdat op deze wijze een grote
25 hoeveelheid waterfase gecreëerd kan worden terwijl het verbruik aan basische waterige oplossing beperkt blijft. De verhouding van deze teruggevoerde hoeveelheid water en de hoeveelheid water welke uiteindelijk wordt afgevoerd kan liggen tussen 50 en 0.

30 De pH van de aparte waterfase (gemeten bij 25°C) ligt volgens de uitvinding hoger dan 8,5. Met meer voorkeur ligt de pH hoger dan 9,5 en met de meeste voorkeur hoger dan 10. Indien een waterige alkalimetaalcarbonaatoplossing wordt toegepast zal de pH lager liggen
35 dan 11. Gebleken is dat bij een hogere pH er extreem weinig van de metaalverbinding oplost in het reactiemengsel bestaande uit de waterfase en het oxidatiemengsel.

De gewichtsverhouding oxidatiemengsel en waterfase tijdens de ontleding van het alkylhydroperoxide ligt in de regel tussen 200:1 en 1:20 en bij voorkeur tussen 100:1 en 1:1. Gebleken is dat als er relatief meer waterfase aanwezig is tijdens de ontleding de reactiesnelheid van de ontleding toeneemt.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de oxidatie van het alkaan op bekende wijze in de vloeistoffase uitgevoerd met bijvoorbeeld lucht, zuivere zuurstof of een mengsel van zuurstof en inert gas bij temperaturen van 120-200°C, in het bijzonder 140-180°C gedurende bijvoorbeeld 5 minuten tot 24 uur. Daarbij wordt bijvoorbeeld 1-50% van het alkaan omgezet, de hoeveelheid kan ook tussen 1-25% liggen. De druk is bij deze oxidatie niet kritisch en ligt meestal tussen 0,4 en 5,0 MPa.

Bij voorkeur wordt de oxidatie van het alkaan uitgevoerd in afwezigheid van stoffen, die de ontleding van het gevormde alkylhydroperoxide bevorderen, zoals verbindingen van overgangsmetalen en derhalve wordt voor deze oxydatie bij voorkeur een reactor toegepast met een inerte binnenwand, bijvoorbeeld een binnenwand van gepassiveerd staal, aluminium, glas, email en dergelijke materialen. Indien men toch een oxidatiekatalysator wenst toe te passen, dan dient de hoeveelheid overgangsmetaal bij voorkeur zeer gering te zijn, bijvoorbeeld in de orde van 0,1-10 gewichtsdelen per miljoen. Als oxidatiekatalysator kunnen verbindingen van bijvoorbeeld kobalt, chroom, mangaan, ijzer, nikkel, koper of mengsels ervan worden toegepast.

De ontleding van het alkylhydroperoxide in het oxidatiemengsel geschiedt met behulp van de geïmmobiliseerde metaalcomplexen volgens de uitvinding. De ontledingskatalysator kan op diverse manieren worden toegepast. Doordat deze op een dragermateriaal is geïmmobiliseerd, kunnen zowel slurry-reactoren als b.v. gepakte bedden worden gebruikt om de omzetting van het alkylhydroperoxide te bewerkstelligen. De bij de ontleding vrijkomende reactiewarmte dient op een adequate manier te

worden opgevangen en afgevoerd, om een goede temperatuurbeheersing van het proces te waarborgen. Dit kan in het bijzonder goed geschieden bij toepassing van slurry-reactoren. Tijdens de ontleding kan dan de gewenste
5 temperatuur b.v. gehandhaaft worden door toepassing van terugvloei-koeling voor althans een deel van de af te voeren warmte. Er is dan geen recirculatie van verdampte produkten nodig hetgeen een enigzins gunstige invloed heeft op de opbrengst aan gewenst produkt. De hoeveelheid
10 toe te passen ontledingskatalysator is in een dergelijke situatie b.v. 5-250 ppm metaal, betrokken op het oxydatiemengsel. Bij voorkeur wordt 10-150 ppm toegepast.

De werkwijze kan ook voordelig uitgevoerd worden in een gepakt bed reactor, omdat daar een relatief hoge
15 katalysatorconcentratie bereikt wordt, dit is met name een voordeel als met relatief laag geconcentreerde alkylhydroperoxide-mengsels gewerkt wordt. De waterfase en het oxidatiemengsel kan met dezelfde stromingsrichting door de reactor worden geleid (cocurrent) alsook met
20 tegenovergestelde stromingsrichtingen (counter current). Een counter current werkwijze verdient de voorkeur omdat hierbij de hoogste baseconcentratie (hoge pH) wordt bereikt bij de laagste alkylhydroperoxide concentratie waardoor een hogere conversie kan worden bereikt in
25 vergelijkbare procesapparaat.

De katalysatordeeltjes waaruit de ontledingskatalysator bestaat zullen indien toegepast in een gepakt bed in de regel een grotere diameter hebben dan 0,5 mm omdat anders de drukval over de reactor te hoog
30 wordt. Bij voorkeur ligt deze diameter tussen 0,7-3 mm. De katalysatordeeltjes kunnen elke gewenste vorm hebben. Voorbeelden van verschillende mogelijke vormen zijn bolletjes, staafjes en granules.

De temperatuur tijdens de ontleding ligt in zijn
35 algemeenheid binnen het traject van 25-200°C bij voorkeur tussen 50-120°C. De druk wordt bij de ontleding gewoonlijk iets lager gekozen dan bij de oxidatie. De ontleding kan worden uitgevoerd in aanwezigheid van zuurstof waardoor

een hogere K/A verhouding (alkanon/alkanol-verhouding) kan worden bereikt. De ontleding is o.a. afhankelijk van de concentratie overgangsmetaal op de drager, de concentratie hydroperoxide en temperatuur, en duurt in de regel tussen 5 en 300 min. Bij voorkeur wordt de verblijftijd van het reactiemengsel in een ontledingsreactor tussen de 15-120 minuten gehouden, maar kritisch is dit niet. Een vakman kan met eenvoudige analyses vaststellen of er nog alkyhydroperoxide in een behandeld mengsel aanwezig is.

De waterfase kan na de ontleding van het alkyhydroperoxide eenvoudig door bijvoorbeeld fasescheiding van het ontledingsmengsel worden gescheiden. De afgescheidde waterfase kan gedeeltelijk worden hergebruikt voor een volgende ontleding zoals hiervoor reeds is beschreven. De resterende hoeveelheid waterige oplossing wordt in de regel afgevoerd of verder opgewerkt. Deze afvalstroom bevat voor het overgrote gedeelte alkalimetaal zouten van anorganische of organische zuurresten.

Het toevoegen van een basische waterige oplossing kan eventueel worden gecombineerd met een neutralisatiestap en/of waterwassing zoals reeds bekend is uit de al eerder genoemde WO/9216487 en EP-A-0096798. In figuur 1 staat schematisch weergegeven hoe een mogelijke uitvoeringsvorm van de ontledingsstap volgens de uitvinding eruit kan zien. Via stroom (1) wordt het oxidatiemengsel, verkregen door oxidatie van het alkaan, aangevoerd naar een eventuele neutralisatiestap A waar het oxidatiemengsel met bijvoorbeeld een waterige alkalimetaalhydroxide of alkalimetaalcarbonaatoplossing (aangevoerd via stroom (5)) het oxidatiemengsel wordt behandeld waarbij de bij de alkaanoxidatie gevormde carbonzuren (gedeeltelijk) worden verwijderd en/of geneutraliseerd. De waterfase in stap A kan geheel of gedeeltelijk worden afgevoerd via stroom (6). De eventueel in stap A in het oxidatiemengsel achtergebleven waterfase kan in zijn geheel of eventueel aangevuld met verse basische waterige oplossing, aangevoerd via stroom (7), de

aparte waterfase vormen volgens de uitvinding. Via stroom (2) wordt vervolgens het water/oxidatiemengsel naar de ontleidingsstap B geleid. Na de ontledingsstap B wordt in de regel de waterfase afgescheiden van het oxidatiemengsel door fasescheiding in scheidingsstap C waarbij de waterfase wordt afgevoerd via stroom (8). Bij voorkeur wordt een gedeelte van de waterfase hergebruikt en gerecirculeerd via stroom (9) naar stroom (3) en/of naar stroom (5) via (10). Via stroom (4) wordt het gevormde K/A mengsel afgevoerd. Voor en na de bovenbeschreven ontledingsstap en voorbehandelingsstap kan het oxidatiemengsel eventueel worden onderworpen aan een waterwassing.

In figuur 2 staat schematisch weergegeven de uitvoeringsvorm van de ontledingsstap volgens Figuur 1 waarbij het alkalimetaalcarbonaat of alkalimetaalhydroxide wordt hergebruikt door het verbranden van de afgevoerde waterfasen zoals hierboven is beschreven. Via stroom (8) wordt de waterfase afgevoerd naar verbrandingsinstallatie D. Het hierbij ontstane alkalimetaalcarbonaat wordt afgevoerd via stroom (11) en wordt vervolgens opgelost in water (aangevoerd via stroom (13)). De ontstane basische waterige oplossing kan vervolgens worden gerecirculeerd via stroom (7) en/of stroom (12).

Het bij de ontleding van het hydroperoxide verkregen reactiemengsel kan nadat de waterfase is afgescheiden worden opgewerkt door de organische fase te onderwerpen aan een destillatie onder winning van terug te voeren alkaan alsmede alkanol en alkanon.

Als alkaan met 3-30 C-atomen kan bijvoorbeeld propaan, 2-methylpropaan, cycloheptaan, cyclohexaan, cyclooctaan, cyclododecaan, methylbenzeen, ethylbenzeen, 2-propylbenzeen, fenylcyclohexaan en cyclohexeen toegepast worden. De alkaan kan aromatische groepen en ethylenisch onverzadigde groepen omvatten. De alkaan kan vertakt, lineair en/of cyclisch zijn.

De werkwijze is in het bijzonder geschikt voor de oxidatie van cycloalkanen met 4-18 en in het bijzonder

6-12 koolstofatomen, meer in het bijzonder voor de oxidatie van cyclohexaan, cyclooctaan en cyclododecaan, waarbij de reactieprodukten uit de cyclohexaanoxidatie in het bijzonder hetzij voor de caprolactambereiding (t.b.v. nylon-6), hetzij voor de adipinezuurbereiding (t.b.v. nylon-6,6) kunnen worden gebruikt. Het aldus verkregen cyclohexanol en cyclohexanon blijken zonder verdere bewerkingen voldoende zuiver te zijn voor verdere omzetting tot geschikte uitgangsmaterialen voor de bereiding van caprolactam.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden.

De selectiviteit naar cycloalkanol en cycloalkanon wordt berekend door de som van de, tijdens de ontleiding gevormde, cycloalkanol en cycloalkanon te delen door de hoeveelheid, tijdens de ontleding omgezette, cycloalkylhydroperoxide (hoeveelheden in mol).

Voorbeeld I

In dit voorbeeld wordt de bereiding van Type A katalysator beschreven. Een waterige oplossing van ammoniumkobalt (II) EDTA (ethyleen diamine tetraazijnzuur) complex werd bereid door $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en EDTA in een 1/1 molaire verhouding op te lossen in zeer zuiver water waarbij vervolgens een 25 gew.% NH_3 water oplossing werd toegevoegd zodat de pH uiteindelijk gelijk was aan 9,0. De kobalt concentratie in het uiteindelijke mengsel was 0,58 mol/l. Deze oplossing werd gebruikt om een TiO_2 dragermateriaal te impregneren, waarbij 10 gram van TiO_2 extrudaten (Norton Chemical Process Products Corporation; BET surface area 172 m^2/g , poriën volume 0,31 cm^3/g , 3 mm doorsnede, 1 cm lengte) gedurende 10 minuten onder vacuum werden bewaard. Vervolgens werd 9,5 cm^3 van de kobalt oplossing aan het dragermateriaal toegevoegd, terwijl het vacuum werd gehandhaafd. De hoeveelheid kobalt oplossing was voldoende om het dragermateriaal volledig te benatten. De extrudaten werden vervolgens onder vacuum gedroogd; één uur bij 30°C vervolgens één uur bij 50°C, vervolgens één

uur bij 70°C, vervolgens één uur bij 90°C en vervolgens één uur bij 100°C. Uiteindelijk werden de katalysatordeeltjes gecalcineerd in een elektrische oven bij (een max.) 500°C gedurende 4 uren, waarbij de
 5 temperatuur in de oven met 1°C per minuut werd verhoogd.

De gecalcineerde katalysator was bruin gekleurd en wanneer enkele korrels werden gebroken bleken de fragmenten eveneens bruin gekleurd wat een indicatie is voor een homogene verdeling van het kobalt.

10 Het kobaltgehalte werd bepaald met "neutron activation analysis" (NAA) en bleek 2,6 gew.% te zijn.

Voorbeeld II

15 Voorbeeld I werd herhaald waarbij de katalysatoren uit de onderstaande Tabel I zijn bereid.

TABEL I

Type	Drager	Metaal	Metaalgehalte (gew.%)
20 A	TiO ₂	Co	2,6
B	ZrO ₂	Co	1,1
C	TiO ₂	Fe	3,5
D	TiO ₂	Cu	3,0
E	TiO ₂	Ni	2,5
25 F	TiO ₂	Mn	1,9

Batch experimenten

Voorbeeld III

30 Aan 99 g van een cyclohexaanoxydatiemengsel met daarin per kilogram 200 mmol cyclohexylhydroperoxyde (CHHP), 60 mmol cyclohexanol (OL) en 30 mmol cyclohexanon werd bij kamertemperatuur 9,9 g waterfase toegevoegd met

daarin opgelost Na_2CO_3 (750 mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{kg}$). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,626 g katalysator (kat)(Type A uit Voorbeeld I) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $4,2 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min). De selectiviteit naar cyclohexanol plus cyclohexanon bedroeg 103,3 %. De cyclohexanol/cyclohexanon ratio was 0,74.

10 Voorbeeld IV

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 49 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (750 mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{kg}$ water). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,68 g katalysator (Type A) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $9,5 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min). De selectiviteit naar cyclohexanol plus cyclohexanon bedroeg 100,6 %. De cyclohexanol/cyclohexanon ratio was 0,64.

Voorbeeld V

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 200 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (750 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,64 g katalysator (Type A) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $22,6 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

Voorbeeld VI

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 10,4 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (2000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,60 g katalysator (Type A) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde

snelheidsconstante was $13,0 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min). De selectiviteit naar cyclohexanol plus cyclohexanon bedroeg 97,3 %. De cyclohexanol/cyclohexanon ratio was 0,71.

5

Voorbeeld VII

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 11,0 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,64 g katalysator (Type B) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $10,2 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min). De selectiviteit naar cyclohexanol plus cyclohexanon bedroeg 100,3 %. De cyclohexanol/cyclohexanon ratio was 0,74.

10
15

Voorbeeld VIII

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 11,2 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,64 g katalysator (Type C) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $1,25 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

20
25

Voorbeeld IX

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 11,2 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,84 g katalysator (Type D) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $2,02 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

30
35

Voorbeeld X

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 10,2 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,98 g katalysator (Type E) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $1,2 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

10

Voorbeeld XI

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 10,4 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,97 g katalysator (type F) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $1,6 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

20

Voorbeeld XII

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 78 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,82 g van een volkobaalkatalysator (tabletten met een doorsnede van 5 mm) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $8,5 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

30

Voorbeeld XIII

Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 10,2 g waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (750 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,84 g getabletteerd CoCO_3 (tabletten met een doorsnede van 1 cm) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische

35

titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $46,2 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

Voorbeeld XIV

5 Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 10,4 g
waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost NaOH (2000
mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur
van 73°C waarna 0,64 g katalysator (Type A) werd
10 toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door
middel van een jodometrische titratie. De eerste orde
snelheidsconstante was $15,7 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat *
min).

Voorbeeld XV

15 Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu 10,4 g
waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost K_2CO_3 (1000
mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur
van 73°C waarna 0,77 g katalysator (een aangepaste Type A
katalysator waarbij het Co gehalte 1,4 gew.% bedroeg) werd
20 toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door
middel van een jodometrische titratie. De eerste orde
snelheidsconstante was $11,0 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat *
min).

Voorbeeld XVI

25 Voorbeeld XV werd herhaald waarbij nu 10 g
waterfase werd toegevoegd met daarin opgelost RbOH (1000
mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur
van 73°C waarna 0,64 g katalysator werd toegevoegd. De
30 ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een
jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante
was $20,4 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat * min).

Vergelijkend Experiment A

35 Voorbeeld III werd herhaald waarbij nu geen
waterfase werd toegevoegd. Na verwarming tot een
temperatuur van 73 °C werd 1,1 g katalysator (Type A)
toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door

middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $0,6 * 10^{-4}$ kg oplossing/(g kat*min).

Voorbeeld XVII

5 Aan 100 g van een cyclododekaanoxydatiemengsel met daarin per kilogram 400 mmol cyclododecylhydroperoxyde (CDHP), 70 mmol cyclododecanol (DOL) en 40 mmol cyclododecanon (DON) werd bij kamertemperatuur 12 g van een waterfase toegevoegd met daarin opgelost Na_2CO_3 (750
10 mmol/kg). Dit mengsel werd verwarmd tot een temperatuur van 73°C waarna 0,7 g katalysator (Type A katalysator met 2,4 % Co) werd toegevoegd. De ontleding van het CHHP werd gevolgd door middel van een jodometrische titratie. De eerste orde snelheidsconstante was $3,6 * 10^{-4}$ kg
15 oplossing/(g kat * min). De selectiviteit naar DOL plus DON bedroeg 106,2 %. De DOL/DON ratio was 0,85.

Continu experimenten

20 Voorbeeld XVIII

In een holle glazen houder met daarin spleten van 1 mm werd 6,0 g van een katalysator van type A gedaan. Deze houder werd in een continu doorstroomde van keerschoten (baffles) voorziene reactor van 1 l gebracht.
25 Via een tweetal pompen werd per uur 45 g van een organische fase gedoseerd (een cyclohexaanoxydatiemengsel met daarin per kilogram 200 mmol cyclohexylhydroperoxyde (CHHP), 60 mmol cyclohexanol (OL) en 30 mmol cyclohexanon(on)) en 13 g van een waterfase met daarin
30 opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). In de reactor werden de twee fases gemengd door middel van een turbine roerder (1400 omwentelingen per min). De reactie temperatuur bedroeg 69°C . Eventueel verdampende vloeistof werd via een terugvloeikoeler geretourneerd naar de reactor. De
35 overlopende vloeistof werd opgevangen in vat met een inhoud van 5 l. In deze overlopend vloeistof werd middels een jodometrische titratie de conversie van het CHHP

bepaald. Door het op deze wijze bedrijven van dit systeem werd gedurende een periode van 1000 uur een conversie van het CHHP gemeten van 40 %. Door variatie van verblijftijd, katalysatorhoeveelheid, base concentratie en de verhouding waterfase/organische fase kon de conversie gevarieerd worden. De gemeten Co concentratie in het effluent was kleiner dan 2 ppb.

Vergelijkend Experiment B

Voorbeeld XVIII werd herhaald maar als waterfase werd nu alleen water gedoseerd. Door extractie van de in de organische fase aanwezige en gevormde zuren naar de waterfase zakte de pH in deze fase tot onder de 7. De katalysator desactiveerde volledig binnen 24 uur.

Vergelijkend Experiment C

Vergelijkend experiment B werd herhaald maar als katalysator werd nu gebruik gemaakt van een aminosilaan gemodificeerde silica met daaraan gekoppeld een Co-zout zoals beschreven in WO/9216487 voorbeeld XXVIII. De katalysator desactiveerde volledig binnen 24 uur.

Voorbeeld XIX

In een holle glazen houders met daarin van meerdere spleten van 1 mm voorziene reactor werd 15,0 g katalysator (Type B) gedaan. Deze houders werden in een continu doorstroomde van keerschotten (baffles) voorziene reactor van 1 l gebracht. Via een tweetal pompen werd per uur 45 g van een organische fase gedoseerd (een cyclododekaanoxydatiemengsel met daarin per kilogram 400 mmol cyclododecylhydroperoxyde (CDHP), 70 mmol cyclododecanol (DOL) en 40 mmol cyclododecanon (DON)) en 13 g van een waterfase met daarin opgelost Na_2CO_3 (1000 mmol/kg). In de reactor werden de twee fases gemengd door middel van een turbine roerder (1400 omwentelingen per min). De reactie temperatuur bedroeg 89 °C. Eventueel verdampende vloeistof werd via een verwarmde terugvloeikoeler geretourneerd naar de reactor. De

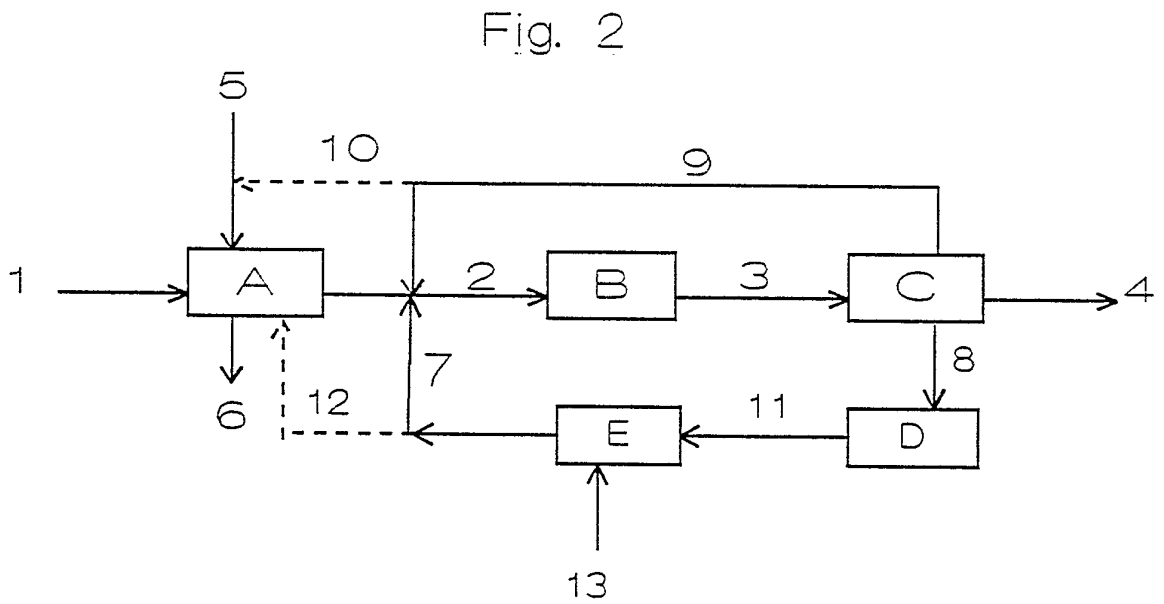
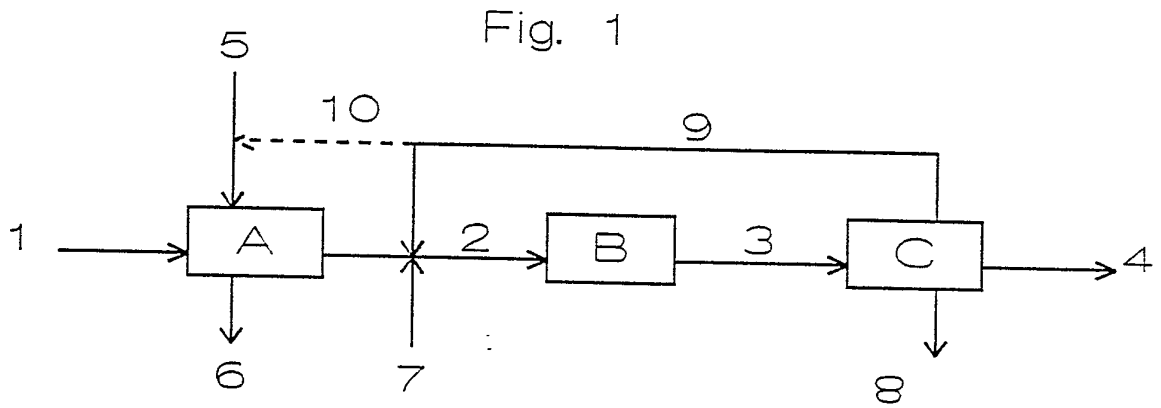
overlopende vloeistof werd opgevangen in vat met een
inhoud van 5 l. In deze overlopend vloeistof werd middels
een jodometrische titratie de conversie van het CDHP
bepaald. Door het op deze wijze bedrijven van dit systeem
5 werd gedurende een periode van 500 uur een conversie van
het CDHP gemeten van 80 %. Door variatie van verblijftijd,
katalysatorhoeveelheid, base concentratie en de verhouding
waterfase/organische fase kon de conversie gevarieerd
worden. De gemeten Co concentratie in het effluent was
10 kleiner dan 1 ppb.

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor de bereiding van een alkanon en/of een
alkanon door oxidatie van een alkaan met 3-30 C-atomen
met zuurstof tot een alkylhydroperoxide, gevolgd door
een ontleding van het gevormde alkylhydroperoxide in
aanwezigheid van een een katalysator bevattende een
10 metaalverbinding geïmmobiliseerd op een
dragermateriaal, met het kenmerk, dat aan het
oxidatiemengsel een hoeveelheid van een basische
waterige oplossing wordt toegevoegd waardoor een
aparte waterfase met een pH hoger dan 8,5 tijdens de
ontleding aanwezig is en waarbij het metaal van de
15 katalysator gekozen wordt uit de groep van Mn, Fe, Co,
Ni en Cu en het dragermateriaal stabiel is in
aanwezigheid van de aparte basische waterfase.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
het dragermateriaal een anorganisch dragermateriaal
is.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat
het anorganisch dragermateriaal wordt gekozen uit de
groep van TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 en kool.
- 25 4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat het gewichtspercentage metaal ten
opzichte van het dragermateriaal ligt tussen 0,2 en 4
gew.%.
- 30 5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het
kenmerk, dat de basische waterige oplossing een
oplossing is welke alkalimetaalhydroxide, alkali-
metaalcarbonaat en/of alkalimetaalfosfaat bevat.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het
kenmerk, dat de gewichtsverhouding oxidatiemengsel en
waterfase ligt tussen 100:1 en 1:1.
- 35 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het
kenmerk, dat de pH van de waterfase hoger is dan 9.

8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de ontleding wordt uitgevoerd in een gepakt bed reactor en dat de katalysator bestaat uit deeltjes met een deeltjesgrootte die ligt tussen 0,7 en 3 mm.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat het alkaan een cycloalkaan is met 6-12 koolstofatomen.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het cycloalkaan cyclohexaan is.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de basisch waterige oplossing opgelost natriumcarbonaat bevat.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat in een continu proces de waterfase na de ontledingsstap wordt afgescheiden en gedeeltelijk wordt gecirculeerd naar de ontledingsstap.
13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat de basische waterige oplossing een alkalimetaalcarbonaat bevat waarbij de waterfase na de ontleding wordt verbrand bij een temperatuur van 550-1200°C waarbij vast alkalimetaalcarbonaat wordt verkregen welk alkalimetaalcarbonaat wordt hergebruikt voor de bereiding van de basische waterige oplossing.
14. Werkwijze zoals in hoofdzaak is beschreven in de beschrijving, figuren en de voorbeelden.

FIGUREN



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 7879BE	
Belgische nationale aanvraag nr. 9301446		Datum van indiening 23 december 1993	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 26 april 1994		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 23533 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Int.Cl. ⁵ : C 07 C 45/53, C 07 C 45/33, C 07 C 29/132, C 07 C 29/50, C 07 C 27/12			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl. ⁵ :		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)			

NUUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9301446

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 5 C07C45/53 C07C45/33 C07C29/132 C07C29/50 C07C27/12

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 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.
Y	US,A,5 206 441 (R.A. REIMER) 27 April 1993 zie het gehele document ----	1
Y	FR,A,1 369 732 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED) 6 Juli 1964 zie het gehele document ----	1
Y	EP,A,0 004 105 (STAMICARBON B.V.) 19 September 1979 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ----	1
Y	FR,A,2 140 088 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 12 Januari 1973 in de aanvraag genoemd zie het gehele document -----	1

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

27 Juli 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

Bonnevalle, E

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9301446

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-5206441	27-04-93	WO-A- 9320033	14-10-93
FR-A-1369732		GEEN	
EP-A-0004105	19-09-79	NL-A- 7802125 CA-A- 1118453 JP-C- 1612595 JP-A- 54135748 JP-B- 62057607 US-A- 4238415	28-08-79 16-02-82 30-07-91 22-10-79 02-12-87 09-12-80
FR-A-2140088	12-01-73	BE-A- 784350 DE-A- 2127520 GB-A- 1382849 NL-A- 7207532	04-12-72 14-12-72 05-02-75 05-12-72