

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003776

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003776

22 Ingediend: 09.08.96

51 Int.Cl.⁶
C13K11/00, C02F1/62, C08B37/00

41 Ingeschreven:
20.02.98

47 Dagtekening:
20.02.98

45 Uitgegeven:
06.05.98 I.E. 98/05

73 Octrooihouder(s):
Coöperatie Cosun U.A. te Roosendaal.

72 Uitvinder(s):
Piet Marc Paul Bogaert te Wageningen
Theodoor Maximiliaan Slaghek te Rotterdam
Henricus Wilhelmus Carolina Raaymakers te
Rosmalen

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Milieuvriendelijke complexanten voor zware metalen.

57 Zware metalen kunnen effectief worden gecomplexeed met een derivaat van een fructaan, welk derivaat complexerende groepen bevat gekozen uit $-X-CY-ZM$, $-O-SO_3M$ en $-NR-CH_2-COOM$, waarin M een metaal of waterstof voorstelt, R waterstof of carboxymethyl voorstelt en X, Y en Z onafhankelijk van elkaar O, S of NH voorstellen en ten minste een daarvan S voorstelt, met een substitutiegraad van 0,1-2,5. De complexerende groepen zijn in het bijzonder xanthaat-groepen.

NL C 1003776

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Milieuvriendelijke complexanten voor zware metalen

De uitvinding heeft betrekking op milieuvriendelijke complexvormers voor zware metalen op basis van koolhydraten.

Zware metalen zijn een groot milieuprobleem. Vooral in slib en mest (varkens) komen veel zware metalen, zoals koper, zink, cadmium e.d., voor, die na het uitrijden op het land door de daar aanwezige organische zuren in de humuslaag in de grond worden gebonden. Deze zware metalen worden door planten, vooral bladgroente, opgenomen en komen zo in de voedselketen van de mens terecht. Het is dus zaak om deze zware metalen te verwijderen voordat het slib over het land wordt uitgereden.

Een manier om zware metalen te verwijderen is een behandeling met verbindingen die in staat zijn zware metaal-ionen uit waterige oplossingen te complexeren. Verreweg de belangrijkste complexant is EDTA (ethyleendiamine-tetraazijnzuur). Een maat voor het complexerend vermogen is de sequestreringscapaciteit (SC), welke wordt uitgedrukt in het aantal mmol metaal dat per gram complexant wordt gebonden. De SC-waarde van EDTA voor cadmium is 4,1. EDTA vertoont een brede voorkeur voor (zware) metaal-ionen.

Het nadeel van deze brede voorkeur is, dat vooral calcium wordt weggevangen, waardoor veel EDTA nodig is om naast calcium ook andere, en milieuvriendelijkere, metaal-ionen te kunnen complexeren. Een tweede nadeel van EDTA is dat deze verbinding niet biologisch afbreekbaar is, waardoor in waterzuiveringsinstallaties ophoping van EDTA plaats vindt. Deze ophoping heeft negatieve gevolgen voor de effectiviteit van de waterzuivering. Een derde nadeel van EDTA is dat er altijd een vlokmiddel nodig is om het complex van EDTA met het metaal-ion neer te laten slaan, zodat de verontreiniging effectief uit de vloeibare fase kan worden afgescheiden.

Er is dus behoefte aan nieuwe complexanten die deze nadelen niet hebben. In het verleden is veel onderzoek verricht aan zetmeelderivaten, waarbij xanthaten (de zouten/esters van dithiokoolzuur) als geschikt naar voren kwamen (zie bijvoorbeeld US-A-4.238.329, US-A-4.083.783, US-A-4.051.316 en US-A-3.947.354). De zetmeel-xanthaten zijn echter niet in staat om de complexering van EDTA te benaderen. De SC-waarde van deze zetmeelderivaten ligt voor cadmium rond 0,8.

Gevonden is nu dat van fructanen, waaronder inuline, complexerende derivaten

kunnen worden bereid, welke derivaten een hoog complexerend vermogen voor zware metalen blijken te hebben.

De derivaten volgens de uitvinding worden gedefinieerd door de hoofdconclusie. Zij hebben bij voorkeur een substitutiegraad (d.w.z. een gehalte aan complexerende
5 groepen per monosacharide-eenheid) (DS) van 0,1-2,5, in het bijzonder van 0,2-1,5.

Onder fructanen worden hier alle oligo- en polysachariden verstaan die een meerderheid aan anhydrofructose-eenheden hebben. De fructanen kunnen een poly-
disperse ketenlengteverdeling hebben en kunnen al dan niet vertakt zijn. Bij voorkeur
bevat het fructaan voornamelijk β -2,1-bindingen zoals in inuline. De fructanen
10 omvatten zowel direct uit plantaardige of andere bron verkregen producten, alswel de
producten waarbij door fractionering, enzymatische synthese of hydrolyse de gemiddelde
ketenlengte is gewijzigd (verhoogd of verlaagd). De fructanen hebben een gemiddelde
ketenlengte (= polymerisatiegraad, DP) van ten minste 3, oplopend tot circa 60. Bij
voorkeur bedraagt de gemiddelde ketenlengte 3-40, in het bijzonder 5-30 mono-
15 sacharide-eenheden. In het bijzonder is het fructaan inuline (β -2,1-fructaan) of een
gemodificeerd inuline.

Gemodificeerde fructanen die volgens de uitvinding in complexerende derivaten
kunnen worden omgezet, zijn bijvoorbeeld hydrolysaten, d.w.z. fructaanderivaten met
verkorte keten, en gefractioneerde producten met gewijzigde ketenlengte. Ook ge-
20 reduceerde, geoxideerde en gehydroxyalkyleerde fructanen komen in aanmerking.

Een bijzonder gemodificeerd inuline dat geschikt in een complexerend derivaat
kan worden omgezet, is een gereduceerd dialdehydinuline. Dialdehydinuline kan op
bekende wijze worden verkregen door oxidatie van inuline, bijvoorbeeld met per-
joodzuur. Wanneer dit dialdehydinuline wordt gereduceerd, bijvoorbeeld met waterstof
25 in aanwezigheid van een overgangsmetaal (Pt/C) of met natriumboorhydride, ontstaat
een polyol die veel primaire hydroxylgroepen bevat. Deze polyolen kunnen worden
omgezet in derivaten die eveneens een zeer goede complexerende werking hebben. De
uitvinding heeft eveneens betrekking op dergelijke polyolen, waarin ten minste 50% van
de monosacharide-eenheden is omgezet in α -hydroxymethyl- α -[2-hydroxy-1-
30 (hydroxymethyl)ethoxy]ethyleenoxy-eenheden bestaat.

Niet alleen hebben de complexerende fructaanderivaten volgens de uitvinding
een goede complexerende werking met zware metalen, ook hebben zij een sterke

voorkeur voor een zwaar metaal als cadmium boven bijvoorbeeld calcium.

De derivaten kunnen complexerende groepen als $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOM}$, $-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{COOM})_2$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OCS}_2\text{M}$, $-\text{OCOSM}$, $-\text{NHCS}_2\text{M}$ e.d. bevatten. Deze groepen kunnen direct aan een koolstofatoom van de fructaanrest zijn verbonden, dan wel via een bruggroep zoals ethyleenoxy, ethyleenamino, (thio)carbonylamino, e.d.. Wanneer het verbindende atoom tussen de complexerende groep en de fructaanrest een zuurstofatoom is, kunnen de derivaten worden verkregen door verestering van het fructaan of het polyol-fructaan met bij voorbeeld SO_3 , CS_2 in aanwezigheid van een base. Wanneer het verbindende atoom een stikstofatoom is, kunnen de derivaten worden verkregen uitgaande van een aldehydgroepen bevattend fructaan en een amine, bij voorkeur een meervoudig amine zoals ethyleendiamine, diethyleentriamine, thiourem, hydrazine e.d., eventueel gevolgd door reductie van het imine, waarna omzetting met halogeenazijnzuur, CS_2 e.d. tot het gewenste complexerende derivaat leidt. De groep SO_3M kan worden ingevoerd door additie van sulfiet aan een aldehydfunctie.

De complexerende derivaten volgens de uitvinding zijn bij voorkeur xanthaten, d.w.z. verbindingen met de groep $-\text{OCS}_2\text{M}$, waarbij M een metaalatoom zoals natrium, kalium of magnesium, of een waterstofatoom is. De xanthaten kunnen worden gestabiliseerd door reactie met magnesiumionen ($\text{M} = \text{Mg}$). De xanthaten kunnen op op zichzelf bekende wijze worden bereid. Het fructaan of gemodificeerde fructaan kan bijvoorbeeld in water worden opgelost en in aanwezigheid van een base worden behandeld met koolstofdissulfide (CS_2). Daarbij dient over het algemeen krachtig te worden geroerd en dienen maatregelen te worden genomen waardoor het koolstofdissulfide niet door verdamping verdwijnt.

In onderstaande tabel 1 zijn de resultaten van het complexerend vermogen van xanthaten van inuline en enige andere koolhydraten samengevat. Daaruit blijkt dat de inulinederivaten beter scoren dan de andere koolhydraten.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op werkwijzen ter bereiding van complexerende stoffen zoals hierboven omschreven.

Verder heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van de hierboven beschreven complexerende derivaten voor het verwijderen van zware metalen uit een mengsel, waarbij men het mengsel behandelt met het complexerende derivaat. Het mengsel kan in het bijzonder een oplossing, slurry of suspensie in water zijn, een

sediment of andersoortige afzetting op een waterbodem, veen- of moerasbodem, een grondsoort zoals klei en zand of een mengeling van twee of meer van de bovengenoemde materialen. Volgens deze werkwijze brengt men het mengsel in contact met een voldoende hoeveelheid van het complexerende derivaat, bij voorbeeld in opgeloste vorm, om de zware metalen volledig of vrijwel volledig af te vangen, waarna men het gecomplexeerde derivaat uit het mengsel afscheidt een op op zichzelf bekende wijze verwerkt.

Tabel 1

koolhydraat	gem. DP	% S	gem. DS	Cd ²⁺ mmol/g	Ca ²⁺ mmol/g
10 sucrose	2	5,3	0,15	0,34	0,06
inuline	7-10	10,9	0,32	1,30	0,08
inuline	16	9,2	0,26	1,40	0,06
maltodextrine 20	5	8,5	0,24	0,33	0,08
maltodextrine 10	10	7,3	0,20	0,45	0,12
15 maltodextrine 6	16	10,5	0,31	0,83	0,06

VOORBEELDEN

Algemeen

Cadmiumcomplexeringsmetingen

Het cadmium bindend vermogen (SC) wordt bepaald door meting van de concentratie ongebonden Cd²⁺ met een ionselectieve elektrode en een 363-S7/120 referentie-elektrode (Ingold), waarbij de volgende procedure gevolgd wordt. Aan 50 ml van een geroerde oplossing van 0,1 M NaClO₄ en 10⁻³ M Cd(NO₃)₂ in gedemineraliseerd water wordt een bekende hoeveelheid van het te onderzoeken product toegevoegd. Met azijnzuur wordt de pH gesteld op 6. Uit de titratiecurve wordt door interpolatie bepaald hoeveel produkt nodig is om de concentratie ongebonden Cd²⁺ te verlagen tot 10⁻⁵ M. De ionselectieve elektrode wordt geijkt m.b.v. oplossingen van 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ M Cd(NO₃)₂ en 0,1 M NaClO₄. De SC-waarde is gedefinieerd als de hoeveelheid Cd²⁺ in mmol dat wordt gebonden door 1 gram verkregen produkt.

Voorbeeld 1*Bereiding van xanthaten op basis van inuline met DP 16*

Aan 16,2 g (100 mmol) Frutafit®, opgelost in 146 ml gedemineraliseerd water, wordt 4 g (100 mmol) natriumhydroxide toegevoegd. Om deprotonering van de vrije hydroxylgroepen te bewerkstelligen wordt het reactiemengsel gedurende 1 uur geroerd bij kamertemperatuur. Vervolgens wordt aan het mengsel 1,0 equivalent 7,6 g (100 mmol) koolstofdissulfide (CS₂) toegevoegd. Daar CS₂ niet oplosbaar is in een (alkalisch) waterig milieu ontstaan er bij de toevoeging twee vloeistofflagen. Het tweefasensysteem wordt vervolgens gedurende 12 uur krachtig geroerd; een terugvloeikoeler zorgt ervoor dat het CS₂ niet vervluchtigt gedurende de reactie. Na 12 uur wordt aan het mengsel 0,5 equivalenten (50 mmol), MgSO₄ toegevoegd als stabilisator van de gevormde xanthaten. Tijdens de complexering van de xanthaten met de Mg²⁺-ionen kan er een neerslag afkomstig van Mg(OH)₂ ontstaan. Na filtratie van het mengsel wordt het 3 maal geëxtraheerd met 50 ml dichloormethaan en wordt de waterfase verzadigd met 580 ml ethanol. De xanthaten die niet oplosbaar zijn in ethanol zakken uit de oplossing en kunnen na affiltreren worden gewonnen. Om het produkt volledig te ontzouten worden de xanthaten opnieuw opgelost in water, neergeslagen met ethanol, opgelost in water en gevriesdroogd (rendement 95%).

Voorbeeld 2*Dialdehydinuline (DAI) met oxidatiegraad van 100%*

Aan 45,0 g (227 mmol) geprecipiteerd inuline, opgelost in 900 ml water, wordt 65,35 g natriummetaperjodaat toegevoegd. De pH van de oplossing wordt op 6,2 gehouden door toevoegen van Na₂CO₃. Wanneer de pH van de oplossing niet meer verandert, wordt 4 liter ethanol toegevoegd, waarna het reactiemengsel een nacht bij -20°C wordt weggezet. Gedurende deze tijd slaat het aanwezige natriumjodaat neer. Hierna wordt het reactiemengsel afgefiltreerd en ingedampt, waarna het residu wordt opgelost in water en gevriesdroogd. De opbrengst aan DAI is 41,5 g, 93%. Het ¹³C-NMR spectrum (ref. tBuOH) van dialdehydinuline met oxidatiegraad van 100% is samengevat in tabel 2.

30 Reductie DAI-100% met natriumboorhydride

Aan 16,0 g (100 mmol) DAI-100%, opgelost in 144 ml water, wordt 7,6 g

(200 mmol) natriumboorhydride toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 4 uur bij kamertemperatuur geroerd. Nadat alle aldehydgroepen in de overeenkomstige alcoholfuncties zijn omgezet, wordt het mengsel aangezuurd tot pH 5 door toevoeging van 2N HCl in gedemineraliseerd water. Vervolgens wordt het reactiemengsel ingedampt en opgelost in een water/methanol-mengsel (1/1). Deze laatste stappen zijn noodzakelijk om de tijdens de reactie gevormde boorcomplexen als methylesters van boorzuur te verwijderen. Voor de verdere zuivering is gebruik gemaakt van gel-permeatie chromatografie. In het chromatogram is een aantal gebieden te onderscheiden welke gebieden als fracties zijn opgevangen. De fracties 1 en 2 bevatten langketenig gereduceerd DAI-100%, waarbij de gemiddelde ketenlengte van fractie 1 groter is dan die van fractie 2. De fracties 3 en 4 bevatten vooral kleinere ketens. De fracties worden vervolgens geanalyseerd door middel van een Dionex-analyse.

Het ^{13}C -NMR-spectrum van de door reductie van DAI verkregen polyol is samengevat in tabel 2. Het signaal bij 63,76 ppm is het CH_2 -signaal behorende bij C-4 en C-6, en het signaal bij 59,24 ppm kan, zoals bij DAI-100%, worden toegeschreven aan de CH_2 -groep (C-1).

Tabel 2

^{13}C -NMR-spectra van DAI-100%, gereduceerd DAI-100% en gexanthateerd gereduceerd DAI-100%

nummer	DAI-100%	polyol	xanthaat
C-1/C-6	60,23/58,96	59,24/63,36	58,1/63,4
C-2	98,57	103,45	103,1
C-3	90,46	61,17	61,2
C-4	90,46	63,36	63,5
C-5	71,48	72,84	71,5
OCS_2	-	-	219,6/220,9

Synthese xanthaten op basis van gereduceerd dialdehydinuline

Voor de xanthaten gesynthetiseerd op basis van gereduceerd DAI wordt de procedure volgens voorbeeld 1, gevolgd met dit verschil dat er nu 16 g van het gereduceerde DAI-100%, 2 equivalenten NaOH en CS_2 gebruikt worden. Omdat het

xanthaat dat gevormd is na reactie wel oplosbaar is in ethanol, wordt het reactiemengsel opgezuiverd d.m.v. gelpermeatie-chromatografie. Er worden vier fracties opgevangen die verschillen in ketenlengte en in zwavelgehalte. Na vriesdrogen is de totale opbrengst aan xanthaten 91% (verdeeld over de vier fracties respectievelijk 26, 21, 27 en 17 %). De ^{13}C -NMR-gegevens zijn samengevat in tabel 2. De complexeringsresultaten zijn vermeld in tabel 3.

Tabel 3

fractie	% S	Cd^{2+} mmol/g	Ca^{2+} mmol/g
1	14,1	1,89	0,09
2	9,2	1,10	0,12
3	18,2	2,95	0,14
4	29,6	5,12	0,13

Voorbeeld 3

Synthese van gesulfateerd inulinederivaat

Aan 16,2 g (100 mmol) geprecipiteerd inuline (DP 5), opgelost in 146 ml dimethylformamide, wordt 47,7 g (300 mmol) SO_3 -pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt vervolgens gedurende 6 uur bij 60°C gehouden waarna de temperatuur opgevoerd wordt naar 80°C gedurende 8 uur. Hierna wordt het DMF onder hoog vacuüm verwijderd, gevolgd door co-evaporeren met achtereenvolgens water, toluen, ethanol en dichloormethaan (telkens 3 x 100 ml). Vervolgens wordt het reactiemengsel opgenomen in water (100 ml) en wordt geëxtraheerd met dichloormethaan (3 x 100 ml). De waterfase wordt vervolgens gevriesdroogd en de opbrengst bedraagt 94% uitgaande van geprecipiteerd inuline. Van deze verbinding is een zwavelbepaling uitgevoerd: % S = 5,4; complexerend vermogen: 0,37 mmol Cd^{2+}/g ; 0,16 mmol Ca^{2+}/g .

Voorbeeld 4

Voorbeeld 3 werd herhaald, echter met inuline DP 16. % S = 3,5; complexe-

rend vermogen 0,24 mmol Cd²⁺/g; 0,06 mmol Ca²⁺/g.

Vergelijkingsvoorbeeld

Voorbeeld 3 werd herhaald, echter met maltodextrine 6 (DP 16):

% S = 5,4; complexerend vermogen 0,17 mmol Cd²⁺/g; 0,07 mmol Ca²⁺/g.

5 Voorbeeld 5

Bereiding carboxymethyl-amino-derivaten

Deze derivaten zijn op twee manieren bereid:

Methode a:

10 Aan 16,0 g (100 mmol) dialdehydinuline (oxidatiegraad 30, 50 en 100 % (zie voorbeeld 2), opgelost in 146 ml gedemineraliseerd water, wordt respectievelijk 3,6; 6,0; 12 g (60; 100; 200 mmol) diaminoethaan toegevoegd waarna gedurende 16 uur geroerd wordt bij kamertemperatuur. Vervolgens worden de gevormde iminen gereduceerd met respectievelijk 3,8; 6,3 en 12,6 g (60; 100; 200 mmol) natriumcyanboorhydride. Na opnieuw 16 uur roeren bij kamertemperatuur wordt het mengsel aangezuurd tot pH 6
15 (2N HCl), ingedampt en heropgelost in 146 ml gedemineraliseerd water. Vervolgens wordt aan het reactiemengsel resp.: 5; 8; 16 g NaOH en 2 equivalenten monochloorazijnzuur in de vorm van het natriumzout (resp.: 7,0; 11,7; 23,4 g) toegevoegd. Na opnieuw 12 uur roeren bij kamertemperatuur wordt het reactiemengsel geëxtraheerd met dichloormethaan (3 x 100 ml), waarna de waterfase verder opgezuiverd wordt door
20 middel van GPC. Het stikstofgehalte is bepaald met elementanalyse.

30% DAI: %N = 4,9; complexerend vermogen 0,25 mmol Cd²⁺/g

50% DAI: %N = 7,5; complexerend vermogen 0,36 mmol Cd²⁺/g

100% DAI: %N = 14,3; complexerend vermogen 0,41 mmol Cd²⁺/g.

Methode b:

25 Bij de tweede methode wordt aan respectievelijk 3,6; 6,0 en 12 g (60; 100; 200 mmol) diaminoethaan opgelost in 146 ml gedemineraliseerd water 1 equivalent NaOH (resp. 5; 8; 16 g) en 1 equivalent monochloorazijnzuur als natriumzout (resp.: 7,0; 11,7; 23,4 g) toegevoegd. Na 12 uur roeren bij kamertemperatuur wordt aan het reactiemengsel vervolgens 16,0 g (100 mmol) dialdehydinuline (met oxidatiegraad 30, 50, 100%)
30 toegevoegd. Na opnieuw 12 uur bij kamertemperatuur wordt het reactiemengsel gereduceerd en opgezuiverd zoals beschreven bij methode a.

Conclusies

1. Werkwijze voor het verwijderen van zware metalen uit een mengsel, waarbij men het mengsel behandelt met een complexerend derivaat van een fructaan, welk derivaat complexerende groepen $-X-CY-ZM$, $-O-SO_3M$ en/of $-NR-CH_2-COOM$ bevat, waarin M een metaal of waterstof voorstelt, R waterstof of carboxymethyl voorstelt en X, Y en Z onafhankelijk van elkaar O, S of NH voorstellen en ten minste een daarvan S voorstelt, met een substitutiegraad van 0,1-2,5.
5
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het mengsel een oplossing, slurry of suspensie in water, een sediment of andersoortige afzetting op een waterbodem, veen- of moerasbodem, een grondsoort zoals klei en zand of een mengeling van twee of meer van de bovengenoemde materialen is.
10
3. Complexerend derivaat van een fructaan, welk derivaat complexerende groepen $-X-CY-ZM$ en/of $-NR-CH_2-COOM$ bevat, waarin M een metaal of waterstof voorstelt, R waterstof of carboxymethyl voorstelt en X, Y en Z onafhankelijk van elkaar O, S of NH voorstellen en ten minste een daarvan S voorstelt, met een substitutiegraad van 0,1-2,5.
15
4. Derivaat volgens conclusie 3, waarbij het fructaan voornamelijk β -2,1-bindingen bevat zoals inuline.
5. Derivaat volgens conclusie 3 of 4, waarbij het derivaat is afgeleid van een geoxideerd en/of gereduceerd of gehydroxyalkyleerd fructaan.
20
6. Derivaat volgens conclusie 5, waarbij het derivaat is afgeleid van een gereduceerd dialdehyd-fructaan.
7. Derivaat volgens een der conclusies 3-6, waarbij de substitutiegraad 0,2-1,5 bedraagt.

8. Derivaat volgens een der conclusies 3–7, waarbij het fructaan een gemiddelde polymerisatiegraad van 3–50 heeft.
9. Derivaat volgens een der conclusies 3–8, waarbij de complexerende groepen xanthaatgroepen zijn.
- 5 10. Werkwijze ter bereiding van een derivaat volgens conclusie 1, waarbij men een fructaan of gemodificeerd fructaan behandelt met zwaveltrioxide of koolstofdissulfide in aanwezigheid van een base.
- 10 11. Werkwijze volgens conclusie 10, waarbij men het gemodificeerde fructaan verkrijgt door oxidatie van het fructaan tot een dialdehyd–fructaan en het dialdehyd–fructaan reduceert tot een polyol.
12. Werkwijze ter bereiding van een derivaat volgens conclusie 1, waarbij men een fructaan oxideert tot een dialdehyd–fructaan, het dialdehyd–fructaan omzet met een amine, het verkregen imino–fructaan eventueel reduceert en vervolgens behandelt met halogeenzijnzuur, zwaveltrioxide of koolstofdissulfide in aanwezigheid van een base.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 40588 TM
Nederlandse aanvraag nr. 1003776	Indieningsdatum 9 augustus 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) COOPERATIE COSUN U.A.	
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 27972 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl.6: C 08 B 37/00, C 02 F 1/62	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 08 B, C 22 B
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 1003776

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08B37/00 C02F1/62

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 C08B C22B

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	US 2 697 093 A (RUFUS VERNON JONES) 14 December 1954 zie kolom 1, regel 60 - regel 73 zie kolom 4, regel 24 - regel 30 ---	1,2,5,6, 8,10,11
X	J. OF AGR. CHEM SOC. JAPAN , deel 28, 1954, bladzijden 357-363, XP002029054 L. MAEKAWA ET AL.: "Über die Oxydation des Inulins with Perjodate" zie bladzijde 358; figuur 1 ---	13,14
A	US 5 370 798 A (TAKAO UCHIYAMA ET AL.) 6 December 1994 -----	

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

8 April 1997

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

Lensen, H

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

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1003776

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 2697093 A	14-12-54	GEEN	
US 5370798 A	06-12-94	JP 5076756 A JP 6121927 A	30-03-93 06-05-94