

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1002429

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1002429

22 Ingediend: 23.02.96

51 Int.Cl.⁶
C07D201/12, C07D223/10,
C07C227/18, C07C231/10

41 Ingeschreven:
26.08.97

47 Dagtekening:
26.08.97

45 Uitgegeven:
03.11.97 I.E. 97/11

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.
E.I. du Pont de Nemours and Company te
Wilmington, Delaware, Verenigde Staten van
Amerika (US).

72 Uitvinder(s):
Wim Buljs te Schinnen
Henricus Franciscus Wilhelmus Wolters te Echt

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

54 Werkwijze voor de bereiding van een mengsel van epsilon-caprolactam, 6-aminocapronzuur en 6-aminocapronzuuramide.

57 Werkwijze voor de bereiding van een mengsel van epsilon-caprolactam, 6-aminocapronzuur en 6-aminocapronzuuramide door verhitten van een waterig mengsel bevattende ammoniak en oligomeren van 6-aminocapronzuur en/of van 6-aminocapronzuuramide, waarbij het waterig mengsel 0,5-7 gew.% equivalent ammoniak (berekend als NH₃) bevat en de temperatuur ligt tussen 280°C-330°C, waarbij met equivalent ammoniak wordt bedoeld het totaal aan ammoniak welk in de vorm van vrij ammoniak en in de vorm van een amideverbinding aanwezig is.

NL C 1002429

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

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN MENGSEL VAN
 ϵ -CAPROLACTAM, 6-AMINOCAPRONZUUR EN
6-AMINOCAPRONZUURAMIDE

- 5
- De uitvinding heeft betrekking op een
werkwijze voor de bereiding van een mengsel van
10 ϵ -caprolactam, 6-aminocapronzuur en
6-aminocapronzuuramide door verhitten van een waterig
mengsel bevattende ammoniak en oligomeren van
6-aminocapronzuur en/of van 6-aminocapronzuuramide.
- 15 JP-B-72010715 beschrijft een werkwijze voor
de bereiding van ϵ -caprolactam door verhitten van
6-aminocapronzuur en/of 6-aminocapronzuuramide in water
in aanwezigheid van 5-30 gew.% ammoniak bij een
temperatuur gelegen tussen 200°C en 380°C. Na reactie
wordt ϵ -caprolactam geïsoleerd uit het reactiemengsel
20 door extractie of destillatie. Het extractie- of
destillatieresidu bevat, na isolatie van ϵ -caprolactam,
nog ongereageerd 6-aminocapronzuur en/of
6-aminocapronzuuramide en oligomeren van deze twee
verbindingen. Bij deze bekende werkwijze wordt (in
25 voorbeeld 1) een hoge opbrengst van ϵ -caprolactam
verkregen bij 380°C in combinatie met een ammoniak-
concentratie van 28 gew.% indien het bovengenoemde
waterige extractieresidu bevattende deze oligomeren
naar de reactor wordt gerecirculeerd.
- 30 Een nadeel van deze bekende werkwijze is dat
de opbrengst aan ϵ -caprolactam, 6-aminocapronzuur en
6-aminocapronzuuramide betrokken op het oligomeer-
substraat laag is. In een proces voor de bereiding van
 ϵ -caprolactam zijn 6-aminocapronzuur en
35 6-aminocapronzuuramide geen ongewenste producten omdat
deze verbindingen -zoals bekend- met een hoge opbrengst
naar ϵ -caprolactam kunnen worden omgezet. Deze
verbindingen worden ook wel ϵ -caprolactam-precursors

genoemd. Een verder nadeel van deze bekende werkwijze is dat blijkt dat de kwaliteit van het uiteindelijk verkregen ϵ -caprolactam minder goed is, waarschijnlijk doordat er met deze werkwijze kleine hoeveelheden
5 bijprodukten zijn ontstaan. Deze bijprodukten zijn minder gemakkelijk of niet te verwijderen uit de ϵ -caprolactam produktstroom, waardoor het uiteindelijke produkt niet op industriële schaal toepasbaar is als grondstof voor Nylon-6.

10 Het doel van de uitvinding is een werkwijze waarbij de bovenbeschreven oligomeren met een hoge opbrengst kunnen worden omgezet naar ϵ -caprolactam, 6-aminocapronzuur en 6-aminocapronzuuramide.

Dit doel wordt met de werkwijze volgens de
15 uitvinding bereikt doordat het waterig mengsel 0,5-7 gew.% equivalent ammoniak (berekend als NH_3) bevat en de temperatuur ligt tussen 280°C - 330°C , waarbij met equivalent ammoniak wordt bedoeld het totaal aan ammoniak welk in de vorm van vrij ammoniak
20 en in de vorm van een amide-verbinding aanwezig is.

Gebleken is dat met de werkwijze volgens de uitvinding de hoeveelheid bijprodukten in de ϵ -caprolactam-produktstroom aanzienlijk kleiner is dan wordt verkregen met de werkwijze volgens de stand der
25 techniek.

Een voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat een hoge opbrengst van ϵ -caprolactam plus ϵ -caprolactam-precursors kan worden verkregen. Een ander voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding
30 is dat ϵ -caprolactam met een hoge zuiverheidsgraad kan worden verkregen. Een verder voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat de fraktie aan ϵ -caprolactam in het totaal van ϵ -caprolactam en ϵ -caprolactam-precursors redelijk hoog is. Indien de
35 hogere ammoniak-concentraties van JP-B-72010715 bij 280°C - 330°C worden toegepast, wordt een significant lagere fraktie aan ϵ -caprolactam gevonden. Een hoge

fraktie van ϵ -caprolactam heeft als voordeel dat er minder ϵ -caprolactam-precursors moeten worden omgezet naar ϵ -caprolactam in vervolgstappen. Hierdoor kan kleinere procesapparatuur worden toegepast.

5 US-A-3485821 beschrijft de bereiding van ϵ -caprolactam waarbij 6-aminocapronzuur in een waterige 1 gew.-%-ammoniak-oplossing bij een temperatuur van 260°C wordt gecycliseerd. US-A-3485821 leert verder dat hogere opbrengsten van ϵ -caprolactam verkregen kunnen
10 worden bij dezelfde temperatuur (260°C) indien er geen ammoniak aanwezig is. Dit octrooischrift beschrijft echter niet de reactie van oligomeren van 6-aminocapronzuur met ammoniak tot ϵ -caprolactam en 6-aminocapronzuur.

15 US-A-4730040 beschrijft dat de cyclisatie-reactie van 6-aminocapronzuur in water in afwezigheid van ammoniak moet worden uitgevoerd omdat anders de opbrengst van ϵ -caprolactam nadelig wordt beïnvloed. Dit octrooischrift beschrijft dus niet de reactie van
20 oligomeren van 6-aminocapronzuur in aanwezigheid van ammoniak tot ϵ -caprolactam en 6-aminocapronzuur.

De oligomeren volgens de uitvinding zijn een mengsel van lineaire oligomeren van 6-aminocapronzuur, lineaire oligomeren van 6-aminocapronzuuramide en/of
25 cyclische oligomeren. De lineaire oligomeren van 6-aminocapronzuur kunnen worden voorgesteld door de algemene formule $H[NH(CH_2)_5CO]_nOH$, waarbij n in het algemeen gelijk is aan een getal tussen 2 en 10. De lineaire oligomeren van 6-aminocapronzuuramide kunnen
30 worden voorgesteld door de algemene formule $H[NH(CH_2)_5CO]_nNH_2$, waarbij n in het algemeen gelijk is aan een getal tussen 2 en 10. De meeste oligomeren zijn di- en trimeren.

De hoeveelheid oligomeren in het waterige
35 mengsel is in het algemeen groter dan 1 gew.%. De hoeveelheid oligomeren is in het algemeen kleiner dan 20 gew.%, bij voorkeur kleiner dan 10 gew.% en met de

meeste voorkeur kleiner dan 7 gew.%.

Ammoniak kan aan het waterig mengsel worden toegevoegd of reeds aanwezig zijn in een reactiemengsel, welke eveneens de oligomeren van
5 6-aminocapronzuur en/of 6-aminocapronzuuramide bevat, zoals verkregen uit een eerdere processtap.

Het gehalte ammoniak in het waterige reactiemengsel volgens de uitvinding ligt tussen 0,5 en 7 gew.% equivalent ammoniak (berekend als NH_3), waarbij
10 met equivalent ammoniak wordt bedoeld het totaal aan ammoniak welk in de vorm van vrij ammoniak en in de vorm van een amide-verbinding aanwezig is. Door de aanwezigheid van ammoniak blijkt het gehalte van ϵ -caprolactam plus de ϵ -caprolactam-precursors in het
15 reactiemengsel toe te nemen. Het gehalte equivalent ammoniak zal bij voorkeur zo laag mogelijk gekozen worden. Gebleken is namelijk dat de fraktie aan ϵ -caprolactam in het totaal van ϵ -caprolactam en ϵ -caprolactam-precursors afneemt bij toenemende
20 concentratie aan equivalent ammoniak. De concentratie equivalent ammoniak zal bij voorkeur lager dan 3 gew.% gekozen worden.

De concentratie equivalent ammoniak kan ook door toevoegen van ammoniak of door verwijderen van
25 ammoniak, bijvoorbeeld door strippen, op de gewenste waarde worden gehouden en/of gebracht.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding is een werkwijze waarbij tevens een hoeveelheid 6-aminocapronzuuramide aan het waterig
30 mengsel wordt toegevoegd. Ammoniak wordt dan in situ gevormd door de cyclisatiereactie van 6-aminocapronzuuramide tot ϵ -caprolactam.

Zonder ons te beperken tot de volgende theorie wordt verwacht dat een groot gedeelte van het
35 vrije ammoniak gebonden wordt als amide-verbindingen en dat de verhoogde aanwezigheid van deze verbindingen en van het eventueel resterende vrij NH_3 het gunstige

effect volgens de uitvinding bewerkstelligen. Gebleken is dat door de aanwezigheid van tussen de 5-40 gew.% van 6-aminocapronzuuramide het effect volgens de uitvinding wordt bereikt. Met de meeste voorkeur ligt
5 de concentratie van 6-aminocapronzuuramide in het waterige mengsel tussen 8 en 20 gew.%.

In de werkwijze volgens de uitvinding kan tevens 6-aminocapronzuur in het waterige mengsel aanwezig zijn. De concentratie van 6-aminocapronzuur in
10 het waterige mengsel is bij voorkeur gelegen tussen 2-15 gew.%.

In de werkwijze volgens de uitvinding kan eveneens ϵ -caprolactam in het waterige mengsel aanwezig zijn. De concentratie van ϵ -caprolactam in het waterige
15 mengsel is bij voorkeur gelegen tussen 0,1-20 gew.%.

De werkwijze volgens de uitvinding kan bijzonder voordelig worden toegepast uitgaande van een waterig mengsel verkregen uit een eerdere processtap, welk mengsel reeds oligomeren, en bij voorkeur tevens
20 6-aminocapronzuuramide, eventueel 6-aminocapronzuur en/of ϵ -caprolactam bevat. Het waterig mengsel bevattende oligomeren, ϵ -caprolactam, 6-aminocapronzuur en/of 6-aminocapronzuuramide kan bijvoorbeeld worden verkregen door reductieve aminering van 5-
25 formylvaleriaanzuur of de ester hiervan.

De concentratie van oligomeren en 6-aminocapronzuuramide en eventueel 6-aminocapronzuur en/of ϵ -caprolactam is bij voorkeur gelegen tussen 10 en 40 gew.%. Bij voorkeur is deze concentratie hoger
30 dan 15 gew.%. Deze hoge concentraties zijn voordelig in een commercieel proces omdat dan proces-apparatuur van geringere omvang nodig is, resulterend in lagere investeringskosten.

De druk van de cyclisatie is in het algemeen
35 gelijk aan of groter dan de evenwichtsdruk van het vloeibare reactiemengsel bij de toegepaste temperatuur. De druk is zodanig dat het reactiemengsel verkregen met

de werkwijze volgens de uitvinding als vloeistof wordt verkregen.

De cyclisatie kan batch of in een continu proces worden uitgevoerd.

5 In een commercieel proces voert men de reactie bij voorkeur continu uit in een geschikte reactor. Voorbeelden van geschikte reactoren zijn buisreactoren, continue gemengde reactoren of meerdere gemengde reactoren in serie.

10 Na de reactie, waarbij een reactiemengsel rijk aan ϵ -caprolactam wordt verkregen, kan het ϵ -caprolactam worden gewonnen met elke voor de vakman bekende scheidingstechnieken. Voorbeelden van geschikte scheidingstechnieken zijn kristallisatie,
15 (vacuum)destillatie en extractie met een geschikt extractiemiddel. Voorbeelden van geschikte extractiemiddelen zijn methyleenchloride, cyclohexaan, chloroform, tolueen, benzeen, tetrachloorethaan of trichlooretheen.

20 Indien ϵ -caprolactam door destillatie wordt gewonnen, wordt bij voorkeur niet al het ϵ -caprolactam uit het reactiemengsel gescheiden. Gevonden werd dat, indien een kleine hoeveelheid ϵ -caprolactam aanwezig is in het reaktiemengsel, de oligomeren aanwezig zijn in
25 een vloeibaar reaktiemengsel. Hierdoor kunnen de oligomeren het gemakkelijkst toegepast worden in de werkwijze volgens de uitvinding. Het destillatieresidu bevat bij voorkeur tussen 5 en 50 gew.% ϵ -caprolactam.

 Het resterende, ϵ -caprolactam-arme mengsel
30 zal in het algemeen niet-omgezette oligomeren, 6-aminocapronzuur en 6-aminocapronzuuramide en eventueel ϵ -caprolactam bevatten.

 De werkwijze volgens de uitvinding kan bijzonder voordelig worden toegepast in een werkwijze
35 voor de bereiding van ϵ -caprolactam waarbij ϵ -caprolactam wordt geïsoleerd uit het waterige mengsel, verkregen volgens de werkwijze van de

uitvinding, en waarbij het aldus verkregen ϵ -caprolactam-arme mengsel, welk mengsel tenminste een hoeveelheid niet-omgezette oligomeren, 6-aminocapronzuur en 6-aminocapronzuuramide bevat, wordt hergebruikt in de werkwijze volgens de uitvinding. Gevonden werd dat, indien deze recirculatie wordt toegepast, de werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd met een opbrengst van ϵ -caprolactam van nagenoeg 100%.

Deze uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt bij voorkeur continu uitgevoerd.

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

Voorts worden de volgende afkortingen gebruikt : 6-ACA = 6-aminocapronzuur, 6-ACAM = 6-aminocapronzuuramide en CAP = ϵ -caprolactam. Met mol oligomeren wordt bedoeld de equivalente hoeveelheid ϵ -caprolactam in mol die potentieel gevormd kan worden door die hoeveelheid oligomeren.

In de voorbeelden wordt de opbrengst aan monomeren (mol%) als volgt berekend : de som van de hoeveelheden (in mol) van 6-ACA, 6-ACAM en CAP, aanwezig in het mengsel dat de reactor verlaat, wordt gedeeld door de som van de hoeveelheden (in mol) van 6-ACA, 6-ACAM, CAP en oligomeren, aanwezig in het mengsel dat aan de reactor wordt gevoed. Dit getal wordt vervolgens vermenigvuldigd met 100%.

In de voorbeelden wordt de opbrengst aan ϵ -caprolactam als volgt berekend : de hoeveelheid (in mol) caprolactam aanwezig in het mengsel dat de reactor verlaat, wordt gedeeld door de som van de hoeveelheden (in mol) van 6-ACA, 6-ACAM, CAP en oligomeren, aanwezig in het mengsel dat aan de reactor wordt gevoed. Dit getal wordt vervolgens vermenigvuldigd met 100%.

Het waterig mengsel en het resulterende reactiemengsel werden met onder andere HPLC (high

pressure liquid chromatography), GLC (gas liquid chromatography), GPC (gel permeation chromatography) en NMR (nuclear magnetic resonance) geanalyseerd.

5 Voorbeeld I

Een waterig mengsel bevattende 0,03 gew. % 6-aminocapronzuur, 0,39 gew.% ϵ -caprolactam, 0,5 gew.% oligomeren en 6 gew.% NH_3 werd aan een cyclisatiereactor gevoed. De cyclisatiereactor was een
10 continue gemengde reactor met een volume van 2 l. De temperatuur van de reactor werd constant gehouden op 290 °C door gebruik te maken van een oliebad. De druk was 10 MPa. Na een verblijftijd van 60 min. was de opbrengst aan monomeer (één doorloop) 95,8 mol% en de
15 opbrengst aan ϵ -caprolactam was 77,1 mol%.

Vergelijkend Experiment A

Voorbeeld 1 werd herhaald, met uitzondering dat het waterig mengsel 0 gew% NH_3 bevat. De opbrengst aan
20 monomeer was 91,0 mol% en de opbrengst aan ϵ -caprolactam was 83,6 mol%.

Voorbeeld II

25 Een waterig mengsel met 22,1 gew.% organische bestanddelen, welke 22,1 gew.% bestaat uit : 14,2 mol% 6-aminocapronzuur, 39,9 mol% 6-aminocapronzuuramide, 33,9 mol% ϵ -caprolactam en 12,0 mol% oligomeren, werd continu gevoed aan een cyclisatiereactor met een debiet
30 van 742 g/uur (1,33 mol/uur van de eerder genoemde verbindingen). Tevens werd 85 g/uur (ongeveer 0,715 mol/uur) van een destillatie-residu (zie verder) en 314 g/uur H_2O aan de cyclisatiereactor gevoed. Dus uiteindelijk werd 1141 g/uur produkt-mengsel (21,8 gew%
35 produkten) aan de cyclisatiereactor gevoed (249 g/uur ϵ -caprolactam, ϵ -caprolactam-precursors en oligomeren en 892 g/uur H_2O).

De cyclisatie werd uitgevoerd in een buisreactor bij een constante temperatuur van 300 °C (met behulp van een oliebad), een druk van 10 MPa en een verblijftijd van ongeveer 30 min.

5 Na koeling en drukverlaging werd het effluent van de cyclisatiereactor geanalyseerd. Het mengsel bevatte 0,5 mol% ϵ -caprolactam, 10,8 mol% 6-ACA(M) en 18,7 mol% oligomeren.

10 Dit cyclisatiemengsel werd continu gevoed aan 2 opeenvolgende vacuumdestillatie-kolommen. In de eerste kolom werd het oplosmiddel (H₂O) verwijderd. In de tweede kolom werd ϵ -caprolactam geïsoleerd met een debiet van 150 g/uur (1,33 mol/uur).

15 Het destillatieresidu, zoals verkregen als de bodemstroom in de tweede destillatiekolom (bevattende ongeveer 0,715 mol/uur ϵ -caprolactam, ϵ -caprolactam-precursors en oligomeren) werd continu gerecirculeerd naar de cyclisatiereactor (zie hierboven) met een snelheid van 85 g/uur.

20 Dus een opbrengst aan ϵ -caprolactam van 100% kon worden verkregen door recirculeren van het destillatie-reside na een gedeelte van het ϵ -caprolactam te hebben verwijderd.

25 De bovenstaande resultaten zijn verkregen 3 uur nadat het continue proces was gestabiliseerd.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een mengsel van
5 ϵ -caprolactam, 6-aminocapronzuur en
6-aminocapronzuuramide door verhitten van een
waterig mengsel bevattende ammoniak en oligomeren
van 6-aminocapronzuur en/of van
10 6-aminocapronzuuramide, met het kenmerk, dat het
waterig mengsel 0,5-7 gew.% equivalent ammoniak
(berekend als NH_3) bevat en de temperatuur ligt
tussen 280°C-330°C, waarbij met equivalent
ammoniak wordt bedoeld het totaal aan ammoniak
welk in de vorm van vrij ammoniak en in de vorm
15 van een amide-verbinding aanwezig is.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat het waterige mengsel tussen 1 en 20 gew%
oligomeren bevat.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het
20 kenmerk, dat het waterige mengsel minder dan 3
gew.% equivalent ammoniak bevat.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat het waterig mengsel tevens
6-aminocapronzuuramide bevat.
- 25 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk,
dat het waterig mengsel tussen 8-20 gew.%
6-aminocapronzuuramide bevat.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het
kenmerk, dat het waterig mengsel tevens
30 6-aminocapronzuur en/of ϵ -caprolactam bevat.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 4-6, met het
kenmerk, dat de concentratie van oligomeren en
6-aminocapronzuuramide en eventueel
6-aminocapronzuur en/of ϵ -caprolactam in het
35 waterige mengsel ligt tussen 10-40 gew.%.
8. Werkwijze voor de bereiding van ϵ -caprolactam
waarbij ϵ -caprolactam wordt geïsoleerd uit het

1002429

- waterig mengsel verkregen volgens de werkwijze volgens een der conclusies 1-7 en waarbij het aldus verkregen ϵ -caprolactam-arme mengsel, welk mengsel tenminste een hoeveelheid niet-omgezette oligomeren, 6-aminocapronzuur en 6-aminocapronzuuramide bevat, wordt hergebruikt in de werkwijze volgens een der conclusies 1-7.
- 5
9. Werkwijze zoals in hoofdzaak is beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 8526NL
Nederlandse aanvraag nr.: 1002429	Indieningsdatum 23 februari 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V. et al.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 26 februari 1996	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27149 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.6: C 07 D 201/12	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 07 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1002429

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C07D201/12

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 6 C07D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 3 485 821 A (SHEEHAN DESMOND) 23 December 1969 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1-9
A	EP 0 242 505 A (BASF AG) 28 Oktober 1987 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1-9
A	WO 95 19950 A (DU PONT) 27 Juli 1995 zie het gehele document ---	1-9
	-/--	

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie 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

Z document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

21 Oktober 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Kissler, B

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1002429

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	DATABASE WPI Week 7214 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 72-22768T XP002016396 & JP 47 010 715 B in de aanvraag genoemd zie samenvatting -----	1-9

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

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1002429

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-3485821	23-12-69	BE-A- 715532 FR-A- 1564440 NL-A- 6807126	22-11-68 18-04-69 02-12-68
EP-A-0242505	28-10-87	DE-A- 3602377 CA-A- 1272718 JP-A- 62178571 US-A- 4730040	30-07-87 14-08-90 05-08-87 08-03-88
WO-A-9519950	27-07-95	US-A- 5395974 AU-A- 1563795 CA-A- 2181238	07-03-95 08-08-95 27-07-95