

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1021549

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1021549

22 Ingediend: 27.09.2002

51 Int.Cl.⁷
C10M111/06, C07C1/04

30 Voorrang:
27.09.2001 US 09/966298

41 Ingeschreven:
31.03.2003 I.E. 2003/06

47 Dagtekening:
13.10.2003

45 Uitgegeven:
01.12.2003 I.E. 2003/12

73 Octrooihouder(s):
CHEVRON U.S.A. INC. te San Ramon,
California, Verenigde Staten van Amerika (US).

72 Uitvinder(s):
Dennis John O'Rear te Petaluma, California
(US)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Basissmeeroliën met een verbeterde stabiliteit.

57 Er wordt een basissmeerolie, die een synthetische basissmeerolie, zoals een van Fischer-Tropsch afgeleide component, en een niet-synthetische basissmeerolie omvat, voorgesteld, die een verbeterde stabiliteit tegen oxidatie heeft, zowel gedurende opslag als gedurende gebruik in motoren of andere toepassingen, zelfs bij de substantiële afwezigheid van antioxidantadditieven en oxidatiepromotoren. In het bijzonder is het basissmeerolieproduct in één uitvoeringsvorm van de uitvinding een mengsel van een synthetische basissmeerolie en een niet-synthetische basissmeerolie, waarbij het basissmeerolieproduct een grotere stabiliteit heeft in afwezigheid van additieven dan de stabiliteit van het synthetische basissmeerolie, en een grotere stabiliteit heeft in aanwezigheid van additieven dan de niet-synthetische basissmeerolie.

NL C 1021549

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.

Basissmeeroliën met een verbeterde stabiliteit

GEBIED VAN DE UITVINDING

5

[0001] De uitvinding heeft betrekking op een mengsel van basissmeeroliën dat een verbeterde oxidatiestabiliteit verschaft, zowel met als zonder additieven.

ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

10

[0002] Gereede smeermiddelen die gebruikt worden voor auto's, dieselmotoren, en industriële toepassingen bestaan uit twee algemene componenten: een basissmeerolie en additieven. Over het algemeen wordt een klein aantal basissmeeroliën gebruikt om een grote verscheidenheid aan gereede smeermiddelen te produceren door het variëren van de mengsels van de individuele basissmeeroliën en de individuele additieven. Dit vereist dat de basissmeeroliën voorafgaande aan het gebruik kunnen worden opgeslagen zonder de additieven. Ook zijn basissmeeroliën een handelsproduct en worden ze gekocht, verkocht en uitgewisseld. Daar de ontvanger van de basissmeerolie specifieke gereede smeermiddelen wenst te formuleren, willen ze geen basissmeeroliën ontvangen die al additieven bevatten. Daarom bevatten de basissmeeroliën in vrijwel alle omstandigheden geen additieven en zijn het eenvoudigweg koolwaterstoffen die bereid worden uit aardolie of andere bronnen. Derhalve is een algemeen vereiste voor een basissmeerolie dat het een goede stabiliteit heeft gedurende vervoer en opslag in afwezigheid van additieven. Bovendien is het wenselijk dat het gereede smeermiddel een zo goed mogelijke stabiliteit heeft. In dit geval is de stabiliteit de weerstand tegen oxidatie en tegenvorming van neerslagen gedurende het vervoer en opslag in aanwezigheid van additieven en de andere verbindingen die het gebruik in commerciële apparatuur simuleren. De verkozen basissmeerolie is er één die een combinatie bezit van een goede stabiliteit zonder additieven en met additieven.

30 [0003] Daarom is er een behoefte in de techniek voor een basissmeerolie die een goede stabiliteit heeft zowel met als zonder additieven. Verder is er een behoefte in de techniek voor een manier om deze verbeterde basissmeerolie te maken uit voorraden van basissmeerolie die over het algemeen ten minste in één mate aan stabiliteit tekort

komen. Bovendien is er behoefte in de techniek voor zo'n basissmeerolie die kan voorzien in goede stabiliteit zonder de noodzaak van speciale additieven. Deze uitvinding voorziet in zo'n basissmeerolie.

US 6.089.301 heeft betrekking op synthetische basissmeerolie die verkregen is uit
 5 een Fisher-Tropsch proces. De basissmeerolie kan worden gemengd met een een of
 meer basissmeeroliën gekozen uit (a) een koolwaterstofhoudende basisolie, (b) een
 synthetische basisolie en mengsels daarvan (zie kolom 2, regels 30 - 33). Onder een
 koolwaterstofhoudende basisolie wordt een primaire basisolie verstaan die afgeleid is
 van aardolie, schalie-olie, teer, koolvloeibaarmaking en basisolie die is afgeleid van
 10 "slack wax"(zie kolom 5, regels 6 - 10). US 6.089.301 leert voorts dat typische
 voorbeelden van basisoliën die met de basisolie volgens de uitvinding gemengd kunnen
 worden basisoliën kunnen zijn die afgeleid zijn polyalfaalkenen, aardolie,
 gehydroïserende olie verkregen uit "slack wax" en mengsels daarvan (zie kolom
 2, regels 33 - 36). Volgens de voorbeelden zijn basisoliën die uit het Fischer-Tropsch
 15 process zijn verkregen verscheidend en in veel gevallen beter dan de smeermiddelen die
 uit andere basisoliën zijn bereid (zie kolom 2, regels 36 - 44).

US 6.165.949 heeft betrekking op een slijtage-verminderend smeermiddel die ten
 minste 95 gew.% acyclische isoparaffinen omvat die zijn afgeleid van wasachtige
 paraffinische, uit een Fischer-Tropsch proces verkregen koolwaterstoffen en een
 20 doeltreffende hoeveelheid van een slijtage-verminderend additief, waarbij het additief
 ten minste een metaalfosfaat, een metaaldifosfaat, een metaaldialkylthiofosfaat, een
 metaalthiocarbamaat, een metaaldithiocarbamaat, een geëthoxyld aminen-
 dialkylthiofosfaat en een ethoxyldamine-dithiobenzoaat omvat. De hoeveelheid
 slijtage-verminderend additief die nodig is om een smeermiddel op basis van
 25 wasachtige, uit een Fisher-Tropsch proces verkregen synthetische koolwaterstoffen te
 verkrijgen die slijtage in voldoende mate tegengaat zou lager zijn dan de hoeveelheid
 voor een vergelijkbaar smeermiddel op basis van gebruikelijke aardolie.

US 6.332.974 heeft betrekking op een basissmeerolie die gemaakt is uit een
 wasachtige koolwaterstoffractie die verkregen is uit een Fischer-Tropsch proces. De
 30 basisolie kan gemengd worden met gebruikelijke additiefpakketten. De basisolie kan
 ook gemengd worden met (i) een koolwaterstofachtige basisolie, (ii) een synthetische
 basisolie en mengsels daarvan. De basisolie verkregen uit het Fischer-Tropsch proces
 zou bijzonder goede eigenschappen verlenen aan de mengsels. In US 6.332.974 worden

bepaalde eigenschappen van de basissmeerolie volgens de uitvinding vergeleken met die van basissmeerolie die is afgeleid van aardolie (voorbeeld 3).

NL C 193.379 (equivalent met US 4.385.984) en NL C 191.519 (equivalent met GB A 2.024.852) hebben betrekking op smeeroliesamenstellingen met een verbeterde oxidatiestabiliteit en in het geval van NL C 103.379 ook met een verbeterde daglichtstabiliteit. In beide octrooischriften worden alleen mengsels beschreven die bestaan uit niet-synthetische basisoliën.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

10

[0004] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op basissmeeroliën met een verbeterde stabiliteit tegen oxidatie. In het bijzonder is het basissmeerolieproduct volgens één uitvoeringsvorm van de uitvinding een mengsel van een synthetische basissmeerolie en een niet-synthetische basissmeerolie, waarbij het basissmeerolieproduct een grotere stabiliteit heeft in afwezigheid van additieven dan de stabiliteit van de synthetische basissmeerolie, en een grotere stabiliteit heeft in aanwezigheid van additieven dan de niet-synthetische basissmeerolie.

[0005] Een basissmeerolie volgens de uitvinding omvat ten minste één synthetische basissmeerolie met een iso-paraffinegehalte van meer dan 50%; en ten minste 1% van een niet-synthetische basissmeerolie die gekozen wordt uit de groep bestaande uit basissmeeroliën uit groep I, basissmeeroliën met een zwavelgehalte groter dan ongeveer 50 ppm uit groep II, van aardolie afgeleide basissmeeroliën uit groep V of mengsels daarvan. Bij voorkeur heeft de synthetische basissmeerolie een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van minder dan ongeveer 1, en de niet-synthetische basissmeerolie zal een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven hebben van meer dan ongeveer 5. Volgens één uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de synthetische basissmeerolie verkregen uit een Fischer-Tropsch proces.

[0006] Volgens een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt voorzien in een basissmeerolie die ten minste één synthetische basissmeerolie omvat die een zwavelgehalte heeft van minder dan ongeveer 50 ppm en ten minste 1% van een niet-synthetische basissmeerolie met een zwavelgehalte van meer dan ongeveer 300 ppm, en wordt gekozen uit de groep bestaande uit basissmeeroliën uit groep I, van aardolie afgeleide basissmeeroliën uit groep V, of mengsels daarvan. Bij voorkeur zal de syntheti-

sche basissmeerolie een oxidator A-waarde hebben van minder dan 1 in afwezigheid van additieven, en de niet-synthetische basissmeerolie zal een oxidator A-waarde hebben groter dan ongeveer 5.

- [0007] Volgens een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt een basis-
5 smeerolie verschaft die ten minste één synthetische basissmeerolie omvat die een oxidator A-waarde heeft in afwezigheid van additieven van minder dan ongeveer 1, en een oxidator BN-waarde heeft in aanwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 7; en een niet-synthetische basissmeerolie die een oxidator A-waarde heeft in afwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 5 en een oxidator BN-waarde van minder dan
10 ongeveer 10 heeft in aanwezigheid van additieven.

KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

- [0008] Om te helpen bij het begrijpen van deze uitvinding wordt nu verwezen naar
15 de bijgesloten tekeningen. De tekeningen dienen alleen als voorbeeld en behoren niet te worden beschouwd als beperking van de uitvinding.

[0009] Figuur 1 is een grafische weergave van de oxidatiestabiliteit van basissmeeroliemengsels die zowel metaalpromotoren en antioxidanten bevatten, zoals beschreven in Voorbeeld 1.

- 20 [0010] Figuur 2 is een grafische weergave van de oxidatiestabiliteit van basissmeeroliemengsels zonder metaalpromotoren of antioxidanten, zoals beschreven in Voorbeeld 1.

GEDETAILEERDE BESCHRIJVING VAN DE UITVINDING

25

- [0011] De basissmeeroliën van de onderhavige uitvinding verschaffen oxidatiestabiliteit. Dit vermogen om de natuurlijke degradatie van aardolieproducten na contact met zuurstof te weerstaan, is een belangrijke eigenschap voor basissmeeroliën, die stabiel dienen te zijn zowel zonder als met additieven, wanneer die voor een specifieke
30 toepassing bereid zijn.

[0012] De volgende definities zullen worden gebruikt in deze aanvraag.

[0013] De term "basissmeerolie" die hierin gebruikt wordt, verwijst naar een materiaal volgens de American Petroleum Institute Interchange Guidelines (API Publication 1509).

5 [0014] De term "basissmeeroliestock" verwijst naar koolwaterstoffen in het basissmeeroliebereik die een acceptabele viscositeitsindex en viscositeit hebben voor het gebruik bij het maken van gerede smeermiddelen. Basissmeeroliestocks worden gemengd met additieven om zo gerede smeeroliën te vormen.

10 [0015] De term "basisstock", zoals die hierin gebruikt wordt, verwijst naar een smeermiddelcomponent die wordt geproduceerd door een enkele producent volgens dezelfde specificaties, onafhankelijk van de toevoerbron of de locatie van de producent, en die aan dezelfde specificaties van de producent voldoet. De basisstock wordt over het algemeen geïdentificeerd door een unieke formule, productidentificatienummer of beide. Basisstocks kunnen worden gefabriceerd door gebruik te maken van een verscheidenheid van verschillende processen inclusief, maar niet beperkt tot, destillatie, 15 oplosmiddelraffinage, waterstofbewerking, oligomerisatie, verestering, en raffinage. Hergeraffineerde stocks zullen substantieel vrij zijn van materialen die worden ingebracht door de productie, vervuiling of voorgaand gebruik.

20 [0016] Een basisstockreeks, zoals hierin wordt gebruikt, is een productlijn van basisstocks die verschillende viscositeiten hebben, maar van dezelfde basisstockgroepering zijn en van dezelfde producent zijn.

[0017] Een basisolie is de basisstock of -mengsel van basisstocks zoals gebruikt in een API-gelicensiëerde olie.

25 [0018] De term "aardolie afgeleide basissmeerolie uit groep V", zoals die hierin gebruikt wordt, betreft een materiaal dat gemaakt wordt volgens groep V uit de API Interchange Guidelines met een VI onder 80, en normaliter bereid is uit aardolie met behulp van processen die gebruikt worden om basissmeeroliën uit groep I of II te maken. Voor de doeleinden van deze aanvraag sluiten van aardolie afgeleide basissmeeroliën uit de groep V polysiloxaan- en estersmeermiddelen uit.

30 [0019] De term "vervoer", zoals hierin gebruikt, verwijst naar het transport van de basissmeerolie met behulp van een van de volgende middelen: zeetanker, spoor, vrachtwagen, schuit, pijpleiding of combinaties daarvan.

[0020] De term "opslag", zoals hierin gebruikt, verwijst naar opslag in elke vorm van een tank, met een drijvend of een vast dak, of in een transportvat, of in drums, kan-
nen of vaten.

[0021] De term "gereed smeermiddel", zoals hierin gebruikt, is een mengsel van
5 ten minste één basissmeerolie en ten minste één additief.

[0022] De term "iso-paraffinegehalte", zoals hierin gebruikt, verwijst naar de con-
centratie van iso-paraffinen in een monster. Iso-paraffinen worden gedefinieerd als
vertakte alkanen, en omvatten geen normale alkanen en cycloalkanen. Voor basis-
smeeroliën, waarbij alkeen en geoxideerde verontreinigingen uit Fischer-Tropsch pro-
10 ducten zijn verwijderd, kan de concentratie van iso-paraffinen worden bepaald door het
bepalen van het totale paraffinegehalte, door gebruik te maken van massaspectroscopi-
sche methoden, en de concentratie van normale paraffinen, die over het algemeen zeer
klein is voor basissmeeroliën met acceptabele stolpunten, kan worden bepaald met be-
hulp van gaschromatografie. De concentratie aan iso-paraffinen wordt gevonden uit het
15 verschil. Verwijzingen naar deze en andere methoden om iso-paraffinen te meten wor-
den gevonden in Klaus H. Altgelt en Mieczyslaw M. Boduszynski, "Composition and
Analysis of Heavy Petroleum Fractions", Marcel Decker Publishers, 1994. Van een
basissmeerolie met een hoog iso-paraffinegehalte wordt verwacht dat het een goede
weerstand tegen oxidatie heeft in aanwezigheid van additieven, maar waarschijnlijk een
20 slechte weerstand tegen oxidatie in afwezigheid van additieven.

[0023] De term "viscositeitsindex", verwijst naar de meting zoals gedefinieerd
door D 2270-93.

[0024] De term "synthetische basissmeerolie", zoals die hierin gebruikt wordt,
verwijst naar olie die geproduceerd wordt met behulp van chemische synthese in plaats
25 van door extractie en raffinage uit ruwe aardolie. Voor de doeleinden van deze aan-
vraag betekent dit een materiaal dat voldoet aan de API Interchange Guidelines, maar
bereid volgens één van de volgende processen: Fischers Tropschsynthese, ethleenoli-
gomerisatie, normale alfa-alkeenoligomerisatie, en oligomerisatie van alkenen die ko-
ken onder C10. Dit sluit polysiloxaan- en estersmeermiddelen uit.

[0025] De term "syngas", zoals die hierin gebruikt wordt, betekent een mengsel dat
30 zowel waterstof als koolmonoxide omvat. Naast deze stoffen kunnen ook water, kool-
stofdioxide, niet omgezette lichte koolwaterstoffen uit het basismateriaal en verschil-
lende verontreinigingen aanwezig zijn.

[0026] De specificaties voor basissmeeroliën worden gedefinieerd in de API Interchange Guidelines (API Publication 1509).

Groep	Zwavel, ppm	En/of	Verzadigde verbindingen, %	Viscositeits- index
I	> 300		< 90	80 - 120
II	< 300		> 90	80 - 120
III	< 300		> 90	> 120
IV	alle polyalfa-alkenen			
V	alle stocks die niet inbegrepen zijn in de groepen I-IV			

- 5 [0027] Fabrieken die basisoliën uit groep I maken, gebruiken normaliter oplosmiddelen om de lagere VI (viscositeitsindex) componenten te extraheren en de VI van de onbewerkte olie te verhogen tot de gewenste specificaties. Deze oplosmiddelen zijn kenmerkend fenol of furfural. Oplosmiddelextractie geeft een product met minder dan 90% verzadigde verbindingen en meer dan 300 ppm zwavel. De grootste hoeveelheid van de basisolieproductie ligt in de groep I categorie.

- 10 [0028] Fabrieken die basisoliën uit groep II maken, passen kenmerkend waterstofbehandeling toe, zoals waterstofkraken of een zware waterstofbehandeling om zo de VI van de onbewerkte olie te verhogen tot de specificatiewaarde. Het gebruik van een waterstofbehandeling verhoogt kenmerkend de hoeveelheid verzadigde verbindingen boven 90, en vermindert het zwavel tot onder 300 ppm. Ongeveer 10% van de basisolieproductie in de wereld behoort tot de groep II categorie. Ongeveer 30% van de productie in de Verenigde Staten behoort tot groep II.

- 15 [0029] Fabrieken die basisoliën uit groep III maken, passen kenmerkend een wasisomerisatietechnologie toe om producten met een zeer hoge VI te maken. Daar de begintoever waxy VGO of was is, dat alle verzadigde verbindingen en weinig zwavel bevat, hebben de producten uit groep III hoeveelheden aan verzadigde verbindingen van boven 90 en zwavelgehalten onder 300 ppm. Fischer-Tropsch was is een ideale toever voor een wasisomerisatieproces om basisoliën uit groep III te maken. Slechts een klein gedeelte van het wereldsmeermiddelaanbod behoort tot de groep III categorie.

[0030] Basissmeeroliën uit groep IV worden verkregen door oligomerisatie van normale alfa-alkenen en worden polyalfa-alkeen (PAO) basissmeeroliën genoemd. Basissmeeroliën uit groep V zijn alle andere. Deze groep omvat synthetische esters, polysiloxaansmeermiddelen, gehalogeneerde basissmeeroliën en basissmeeroliën met VI-waarden onder 80. Deze laatste kunnen worden beschreven als aardolie afgeleide basissmeeroliën uit groep V. Aardolie afgeleide basissmeeroliën uit de groep V worden kenmerkend bereid met behulp van hetzelfde proces dat gebruikt wordt om basissmeeroliën uit groep I en II te maken, maar onder minder zware omstandigheden.

[0031] Een geschikte methode om de stabiliteit van basissmeeroliën te meten is met gebruik van de oxidatortest, zoals beschreven door Stangeland c.s. in het Amerikaanse octrooischrift 3.852.207. Er zijn twee vormen van deze test: oxidator BN en oxidator A. De oxidator BN meet de respons van een smeermiddelolie in een gesimuleerde toepassing, welke zowel kenmerkende antioxidantadditieven en metaaloxidatorpromotoren omvat, die kenmerkend gevonden worden in gerede smeermiddelen gedurende het gebruik. De oxidator A-test wordt uitgevoerd op dezelfde manier, behalve dat zowel de antioxidantadditieven en de metaaloxidatorpromotoren worden weggelaten. De oxidator BN-test is een maatstaf voor de oxidatiestabiliteit gedurende het gebruik, en de oxidator A-test is een maatstaf voor de oxidatiestabiliteit gedurende vervoer en opslag.

[0032] De oxidator BN-test, waarnaar hierboven wordt verwezen, is een test die de weerstand tegen oxidatie meet door middel van een Dornite-type zuurstofabsorptieapparaat (R.W. Dornite "Oxidation of White Oils", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 28, blz. 26, 1936). Normaal zijn de omstandigheden een atmosfeer van pure zuurstof bij 340°F, en men geeft het aantal uren weer dat nodig is voor de absorptie van 1000 ml O₂ door 100 g olie. In de oxidator BN-test wordt 0,8 ml katalysator gebruikt per 100 g olie en een additievenbundel wordt ingesloten in de olie. De katalysator is een mengsel van oplosbare metaalnaftenaten die de gemiddelde metaalanalyse van gebruikte carterolie simuleren. Het additievensamenstel bestaat uit 80 millimol zinkbis-polypropyleenfenyldithiofosfaat per 100 g olie. De oxidator BN meet de respons van een smeerolie in een gesimuleerde toepassing. Hoge waarden, of lange tijden om 1 liter zuurstof te absorberen geven een goede stabiliteit aan. Doorgaans dient de oxidator BN boven ongeveer 7 uur te zijn. Bij voorkeur zal de oxidator BN-waarde groter zijn dan ongeveer 10 uur. Zoals hierin gebruikt, betekent de zinsnede "oxidator BN-waarde in

aanwezigheid van additieven" en soortgelijke uitspraken het additievensamenstel, zoals die beschreven zijn, en worden gebruikt voor het uitvoeren van de oxidator BN-test.

[0033] De oxidator A-test gebruikt hetzelfde apparaat als de oxidator BN-test. Het verschil is dat de katalysator en het additievensamenstel weggelaten zijn. Derhalve is de oxidator A-test een maatstaf voor de oxidatiestabiliteit van de oorspronkelijke basis-
 5 smeerolie gedurende opslag. Hoge waarden, die de tijd aangeven die nodig is om 1 liter zuurstof te absorberen, tonen een goede stabiliteit. Waarden van de oxidator A boven 1 uur zijn gewenst, waarbij een waarde boven ongeveer 5 uur is verkozen, en een waarde groter dan ongeveer 10 uur het meest verkozen is. Zoals hierin gebruikt, verwijst de
 10 zinsnede "oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven" naar het gedrag van de oxidator A-test zonder een additievensamenstel, zoals gebruikt in de oxidator BN-test.

[0034] Naast de oxidator A- en BN-testen, die de opname van zuurstof meten, is een andere methode om de stabiliteit van basissmeeroliën gedurende opslag te bestude-
 15 ren, om vlok- en neerslagvorming te monitoren, wanneer ze worden opgeslagen in een oven, terwijl ze worden blootgesteld aan lucht. Dit simuleert de opslag in verwarmde tanks, die doorgaans gebruikt worden bij de basissmeerolieopslag en -transport. Vijftig gram van de olie wordt geplaatst in een losjes gesloten fles van 7 ounce en geplaatst in een oven bij 150°F. Het monster wordt periodiek geïnspecteerd op een toename van de
 20 kleur, of de vorming van vlokken of neerslag. De vorming van vlokken of neerslag wordt onacceptabel bevonden, en de tijd bij welke dit gebeurt, wordt beschouwd als het faalpunt. De test wordt gedurende 90 dagen uitgevoerd, een kenmerkende tijd voor doorvoer wanneer het vermengen van de basissmeeroliën in opslagtanks in beschou-
 wing wordt genomen. Een acceptabel materiaal zal niet binnen 90 dagen falen.

[0035] Een probleem kan zich voordoen wanneer basissmeeroliën uit groep II met
 25 een zwavelgehalte onder 50 ppm, en basissmeeroliën uit groep III worden beschouwd met betrekking tot opslag en transport. Deze basisoliën kunnen zeer lage zwavelniveaus bevatten. Zwavel is een natuurlijke antioxidant en verleent een verbeterde stabiliteit aan een kenmerkende basissmeerolie. Dit effect is sinds enige tijd bekend, bijvoorbeeld: von Fuchs and Diamond, In. Eng. Chem., 34:927 (1942). Wanneer het zwavelgehalte
 30 zeer laag is, bijvoorbeeld minder dan 200 ppm, bij voorkeur minder dan 50 ppm, en het meest bij voorkeur minder dan 10 ppm, kan de olie een onacceptabele stabiliteit hebben gedurende vervoer en opslag in afwezigheid van additieven. Een algemeen kenmerk van basissmeeroliën uit groep II en groep III is dat ze excellente stabiliteiten hebben

gedurende het gebruik in gerede smeermiddelen, zoals deze gemeten worden met behulp van de oxidator BN-test, als gevolg van de hoge niveaus van verzadigde verbindingen. Echter, de basissmeeroliën kunnen een slechte stabiliteit hebben gedurende vervoer en opslag, zoals gemeten met behulp van de oxidator A-test, als gevolg van de lage zwavelniveaus. Deze situatie is nog meer uitgesproken wanneer de basissmeeroliën worden gemaakt met behulp van het Fischer-Tropsch proces. Daar dit proces gebruik maakt van reformerings- en koolwaterstofsynthesekatalysatoren die vervuild zijn met zwavel, moet er grote moeite worden gedaan om zwavel te verwijderen uit de basismaterialen. Derhalve hebben de producten vaak lage zwavelniveaus, bijvoorbeeld minder dan 50 ppm, en bij voorkeur minder dan 10 ppm. Deze samenstelling geeft vaak basissmeeroliën die gemaakt worden met behulp van het Fischer-Tropsch proces, die excellente oxidator BN-stabiliteiten hebben, maar slechte oxidator A-stabiliteiten.

[0036] Daarentegen hebben basissmeeroliën uit groep I hoge zwavelniveaus, en lagere niveaus van verzadigde verbindingen. Aardolie afgeleide basissmeeroliën uit groep V kunnen deze kenmerken ook vertonen. Basissmeeroliën uit groep I en aardolie afgeleide smeeroïlen uit groep V vertonen kenmerkend het omgekeerde patroon van stabiliteiten, omdat zij matige of slechtere oxidator BN-stabiliteiten en goede oxidator A-stabiliteiten hebben.

[0037] De onderhavige uitvinding voorziet in basissmeeroliën met gecombineerde goede oxidator A en oxidator BN-stabiliteiten. Het is verrassenderwijs ontdekt dat deze basissmeeroliën kunnen worden bereid door het mengen van basissmeeroliën die slechte oxidator A-stabiliteiten maar goede oxidator BN-stabiliteiten hebben met basissmeeroliën die de omgekeerde eigenschappen hebben, zoals goede oxidator A-stabiliteiten, maar slechte oxidator BN-stabiliteiten. Verrassenderwijs vermengen de oxidator A- en BN-waarden niet lineair en de basissmeeroliën die worden gemaakt door het vermengen van deze componenten hebben eigenschappen die superieur zijn aan de beide individuele basisoliën.

[0038] Voor gebruik in een uitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding kunnen de basissmeeroliën die slechte oxidator A-stabiliteiten en goede oxidator BN-stabiliteiten hebben, gekozen worden uit elke basissmeerolie uit groep II met een zwavelgehalte van minder dan ongeveer 50 ppm en uit basissmeeroliën uit groep III. Over het algemeen zullen deze basissmeeroliën een relatief laag zwavelgehalte hebben, kenmerkend minder dan of gelijk aan ongeveer 0,03% zwavel. Basissmeeroliën uit groep II

die meer dan ongeveer 50 ppm hebben, kunnen een toereikende oxidator A-stabiliteit hebben, of oxidator A-waarden hebben die groter dan ongeveer 1 zijn.

[0039] Volgens een uitvoeringsvorm kunnen de basissmeeroliën elke synthetische basissmeerolie zijn die een iso-paraffinegehalte van meer dan ongeveer 50% heeft. In
5 een meer verkozen uitvoeringsvorm zal het iso-paraffinegehalte van de synthetische basissmeerolie groter zijn dan ongeveer 75%, en het meest bij voorkeur groter dan ongeveer 90%.

[0040] Volgens een verdere uitvoeringsvorm van de uitvinding zijn de basissmeeroliën synthetische basissmeeroliën die verkregen worden met behulp van het Fischer-
10 Tropsch proces. In de Fischer-Tropsch chemie wordt synthesegas, of syngas, CO en H₂, omgezet naar vloeibare en vaste koolwaterstoffen door contact met een Fischer-Tropsch katalysator, onder de reactieve omstandigheden van een geschikte temperatuur en druk. Methaan (en/of ethaan en zwaardere koolwaterstoffen) kunnen door een conventionele syngasgenerator gevoerd worden om synthesegas te verschaffen. Kenmerkend
15 bevat synthesegas waterstof en koolmonoxide, en kan ook kleinere hoeveelheden van koolstofdioxide en/of water bevatten. De aanwezigheid van zwavel-, stikstof-, halogenen-, selenium-, fosfor- en arseenverontreiniging in het syngas is ongewenst. Vanwege deze reden is verkozen het zwavel en andere verontreinigingen uit de voeding te verwijderen voordat de Fischer-Tropsch chemie of een andere koolwaterstofsynthese
20 wordt uitgevoerd. Middelen voor het verwijderen van deze verontreinigingen zijn bekend aan de vakman. Bijvoorbeeld worden ZnO-beschermingsbedden verkozen voor het verwijderen van zwavelverontreinigingen. Middelen voor het verwijderen van andere verontreinigingen zijn bekend aan de vakman.

[0041] Voorbeelden van omstandigheden voor het uitvoeren van Fischer-Tropsch
25 type reacties zijn bekend aan de vakman. De reactie wordt kenmerkend uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 300 tot 700°F (149 tot 371°C), bij voorkeur van ongeveer 400° tot 550°F (204° tot 228°C); drukken van ongeveer 10 tot 500 psia, (0,7 tot 34 bar), bij voorkeur 30 tot 300 psia, (2 tot 21 bar) en katalysatorvolumesnelheden van ongeveer 100 tot 10.000 cc/g/h., bij voorkeur 300 tot 3000 cc/g/h. De reactie kan worden
30 uitgevoerd in een variëteit aan reactoren, bijvoorbeeld vaste-bedreactoren die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, wervelbedreactoren, of een combinatie van verschillende typen reactoren. De producten kunnen variëren van C1 tot C100+, met een hoofdzaak in het bereik van C5-C100+.

[0042] Daarom is de term Fischer-Tropsch type product of proces bedoeld om Fischer-Tropsch processen en producten en de verschillende modificaties daarvan en de producten daarvan te omvatten.

[0043] De basissmeeroliën die goede oxidator A-stabiliteiten en slechte oxidator BN-stabiliteiten hebben voor het gebruik in de onderhavige uitvinding, kunnen worden
 5 gekozen uit elke basissmeerolie uit groep I of uit aardolie afgeleide basissmeeroliën uit groep V. In een uitvoeringsvorm kunnen basissmeeroliën uit groep II, die een zwavelgehalte hebben groter dan ongeveer 50 ppm, gebruikt worden, omdat er basissmeeroliën uit deze groep zijn met hogere zwavelniveaus, die adequate oxidator A-waarden
 10 hebben. In het bijzonder kunnen bij voorkeur de basissmeeroliën uit groep I-oliën niet-synthetisch zijn of verkregen worden met behulp van extractie en raffinage uit ruwe aardolie, dan met behulp van chemische synthese. Verkozen basissmeeroliën uit groep I oliën zijn diegene die relatief hoge zwavelniveaus hebben. Meer in het bijzonder kunnen deze basissmeeroliën basissmeeroliën uit groep I met een zwavelgehalte groter dan
 15 ongeveer 300 ppm zijn. In een verkozen uitvoeringsvorm hebben de basissmeeroliën uit groep I een zwavelgehalte groter dan ongeveer 700 ppm.

[0044] De exacte hoeveelheden die gebruikt dienen te worden in een mengsel volgens de uitvinding, hangen af van de samenstellingen van de twee mengende stromen. Daar twee basisoliën worden gemengd, kan het resulterende product beschouwd wor-
 20 den als een basisolie volgens de API Guidelines. In een verkozen uitvoeringsvorm zullen de basissmeeroliën zodanig gemengd worden dat de uiteindelijke basissmeerolie ongeveer 20% tot ongeveer 99,9% van een synthetische basissmeerolie zal bevatten en van ongeveer 0,1% tot ongeveer 80% van een niet-synthetische basissmeerolie. Bij voorkeur heeft de basissmeerolie volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding onge-
 25 veer 70 tot ongeveer 99% van een synthetische basissmeerolie en ongeveer 1 tot ongeveer 30% van een niet-synthetische basissmeerolie.

[0045] De viscositeit van de basissmeerolie volgens de uitvinding zal boven ongeveer 3 cSt bij 40°C zijn, bij voorkeur tussen ongeveer 3 en ongeveer 500 cSt bij 40°C. De gewenste viscositeit zal afhangen van het uiteindelijke gebruik van de basissmeer-
 30 olie en de additieven die worden gebruikt om een gereed smeermiddelproduct te verkrijgen.

[0046] De basissmeerolie van de onderhavige uitvinding kan gebruikt worden in een gereede smeermiddelsamenstelling en kan dus een of meer additieven bevatten, af-

hankelijk van het specifieke gebruik van de olie. Gevonden dat het vermengen van de oliën volgens deze uitvinding een samenstelling verschaft die een goede stabiliteit heeft met of zonder het gebruik van additieven. Echter, de uiteindelijke gebruikers van dergelijke oliën kunnen bepaalde additieven wensen voor het specifieke eindgebruik. Deze
5 additieven zijn bekend aan de vakman. Bijvoorbeeld kunnen deze additieven o.a. detergentie, dispergeermiddelen, antioxidanten, anti-slijtageadditieven, stolpuntonderdrukkers, VI-verbeteraars, frictieveranderende middelen, demulgatoren, antischuimmiddelen, of corrosieremmers omvatten. Over het algemeen zullen de additieven anti-slijtage-, stolpuntonderdrukkers en detergentia zijn. De additieven worden gebruikt in hoeveelheden die bekend zijn aan de vakman, bij voorkeur ongeveer 0,1 tot ongeveer 40
10 gew.% van het uiteindelijke smeeroliemiddelproduct.

[0047] De uitvinding zal verder worden geïllustreerd met behulp van de volgende voorbeelden, die bijzonder voordelige werkwijzeuitvoeringsvormen uiteenzetten. Hoewel de voorbeelden worden verschaft om de onderhavige uitvinding te illustreren, zijn
15 ze niet bedoeld om deze te beperken.

VOORBEELDEN

[0048] Twee basissmeeroliën werden verkregen. Een van de oliën werd verkregen met behulp van een Fischer-Tropsch proces, en de andere was een conventionele basisolie uit groep I van de Exxon Corporation. De eigenschappen van de basisoliën worden
20 getoond in tabel I.

TABEL I

	Fischer-Tropsch 8 cSt basisolie	Exxon 330 SN
API Gravity	39,5	29,4
S, ppm		> 1000
N, ppm		65
Est. iso-paraffinegehalte, gew. %	> 95	
Aromatische verbindingen met 1 ring, gew. %	0,042	23,234
Aromatische verbindingen met 2 ringen, gew. %	0	4,263
Aromatische verbindingen met 3 ringen, gew. %	0	0,475
Aromatische verbindingen met 4 ringen, gew. %	0	0,04
Aromatische verbindingen met 6 ringen, gew. %	0	0
Totaal aan aromatische verbindingen, gew. %	0,042	28,012
VI	159	100
Vis @ 100°C, cSt	7,948	8,489
Vis @ 40°C, cSt	42,93	65,29
Vlampunt, °C		216
Dichtheid	0,824	
MW	570	
RI @ 20°C	1,46	
Specifieke dichtheid @ 60°C		0,88
Anilinepunt, F		226,2
Troebeel, °C	9	-11

	Fischer-Tropsch 8 cSt basisolie	Exxon 330 SN
Gietpunt, °C	-20	-12
D-2887 gesimuleerde TBP (gew.%), °F		
TBP @ 0,5		507
TBP @ 5		712
TBP @ 10		753
TBP @ 20		802
TBP @ 30		834
TBP @ 50		884
TBP @ 70		934
TBP @ 90		996
TBP @ 95		1017
TBP @ 99,5		1067

[0049] Mengsels van de twee basissmeeroliën werden bereid en geëvalueerd in de oxidator A en BN-testen met de volgende resultaten. Hoge waarden en lange tijden om 1 liter zuurstof te adsorberen geven een goede stabiliteit aan. Oxidator BN-waarden 5 boven 7 uur zijn gewenst, bij voorkeur boven 10 uur. Oxidator A-waarden boven 1 uur zijn gewenst, bij voorkeur boven 5 uur en met de meeste voorkeur boven 10 uur. Figuur 1 geeft een grafische weergave weer van de oxidatiestabiliteit van mengsels van Fischer-Tropsch basisolie en de traditionele basisolie waaraan metaalpromotoren en anti-oxidanten zijn toegevoegd. Figuur 2 geeft een grafische weergave weer van de oxida- 10 tiestabiliteit voor de mengsels waarin geen metaalpromotoren of antioxidanten aanwezig zijn. Tabel II toont de volumepercentages en gewichtspercentages voor elke basisolie en de resultaten voor de oxidator A-, oxidator BN- en ovenopslagtesten die zijn verkregen voor elk mengsel.

15

TABEL II

Vol.% Fischer-Tropsch basisolie	0	5	20	50	80	95	99	100
Vol.% traditionele	100	95	80	50	20	5	1	0

basisolie								
Gew.% Fischer-Tropsch basisolie	0,0	4,7	19,0	48,5	79,0	94,7	98,9	100,0
Gew.% traditionele basisolie	100,0	95,3	81,0	51,5	21,0	5,3	1,1	0,0
API van mengsel	29,4	29,9	31,3	34,3	37,4	39,0	39,4	39,5
Oxidator A, uur	23,24	27,48	29,82	36,38	8,58	0,22	0,18	0,18
Oxidator BN, uur	6,78	6,62	9,10	14,26	21,20	30,11	31,96	40,64
Opslag levensduur in oven bij 150°F, dagen	90+	90+	90+	90+	90+	90+	90+	70

[0050] De beide resultaten voor de oxidatiestabiliteit variëren significant, zoals grafisch weergegeven op het logaritmische papier van figuur 1 en figuur 2. Het toedien
 5 de oxidator A-stabiliteit over één, en bijna twee, ordes van grootte. Mengsels die tussen 5 en 50 vol.% van de Fischer-Tropsch basisolie bevatten, hadden ook betere oxidator A-stabiliteiten, dan de traditionele basisolie.

[0051] De gegevens tonen dat bepaalde mengsels een onverwachte gelijktijdige toename kunnen hebben in zowel de stabiliteit met additieven als zonder additieven. De
 10 samenstellingen van het mengsel die deze verbetering geven, zullen afhangen van het karakter van de afzonderlijke basisstocks.

[0052] Het monster met Fischer-Tropsch basisolie vormde echter na 70 dagen sediment in de test, en faalde. De traditionele basisolie en alle mengsels van basisolie met de Fischer-Tropsch basisolie slaagden in de test. Dit toont dat het toevoegen van slechts
 15 1 vol.% van een traditionele basisolie aan een Fischer-Tropsch basisolie een materiaal met een toereikende opslagstabiliteit kan maken uit één product dat anders geen toereikende stabiliteit zou hebben gehad. Naar alle waarschijnlijkheid kunnen, afhankelijk van de gebruikte materialen, zelfs kleine hoeveelheden effectief zijn in het verbeteren van de opslagstabiliteit. Alhoewel de onderhavige uitvinding is beschreven onder ver
 20 wijzing naar specifieke uitvoeringsvormen, wordt deze aanvraag bedoeld om die verschillende veranderingen en substituties die gemaakt kunnen worden door de vakman, zonder van de geest en het bereik van de hierbij gevoegde conclusies af te wijken, te dekken.

Conclusies

1. Een basissmeerolie omvattende:

- 5 a) ten minste een synthetische basissmeerolie met een iso-paraffinegehalte van meer dan 50% en een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van minder dan ongeveer 1; en
- b) ten minste 1% van een niet-synthetische basissmeerolie, gekozen uit de groep bestaande uit basissmeeroliën uit groep I, basissmeeroliën uit groep II
10 met een zwavelgehalte groter dan ongeveer 50 ppm, aardolie-afgeleide basissmeeroliën uit groep V, of mengsels daarvan, waarbij de niet-synthetische basissmeerolie een oxidator BN-waarde in aanwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 7, de basissmeerolie een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 1 en een
15 oxidatie BN-waarde in aanwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 7 heeft;

2. Een basissmeerolie volgens conclusie 1, waarin de synthetische basissmeerolie wordt bereid met behulp van het Fischer-Tropsch proces.

20

3. Een basissmeerolie volgens conclusie 1 of conclusie 2, waarin de synthetische basissmeerolie aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 20 tot ongeveer 80 vol.%.

4. Een basissmeerolie omvattende:

25

- a) ten minste een synthetische basissmeerolie met een zwavelgehalte van minder dan ongeveer 50 ppm een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van minder dan ongeveer 1; en
- b) ten minste 1% van een niet-synthetische basissmeerolie die een zwavelgehalte heeft groter dan ongeveer 300 ppm, en gekozen is uit de groep bestaande uit basissmeeroliën uit groep I, aardolie-afgeleide basissmeeroliën uit groep V, of mengsels daarvan waarbij de niet-synthetische basissmeerolie een oxidator BN-waarde in aanwezigheid van additieven
30

van meer dan ongeveer 7, de basissmeerolie een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 1 en een oxidatie BN-waarde in aanwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 7 heeft.

5 5. Een basissmeerolie volgens conclusie 4, waarin de synthetische basissmeerolie wordt bereid met behulp van het Fischer-Tropsch proces.

6. Een basissmeerolie volgens conclusie 4 of conclusie 5, waarin de niet-synthetische basissmeerolie een zwavelgehalte heeft groter dan ongeveer 700 ppm.

10

7. Een basissmeerolie volgens een der conclusies 4 - 6, waarin de synthetische basissmeerolie een oxidator BN-waarde van meer dan 7 heeft in aanwezigheid van additieven.

15

8. Een basissmeerolie volgens een der conclusies 4 - 7, waarin de synthetische basissmeerolie een oxidator BN-waarde van meer dan 10 heeft in de aanwezigheid van additieven.

20 9. Een basissmeerolie volgens een der conclusies 4 - 8, waarin de niet-synthetische basissmeerolie een oxidator A-waarde van meer dan ongeveer 5 heeft in afwezigheid van additieven.

10. Een basissmeerolie omvattende:

25

a) ten minste een synthetische basissmeerolie met een oxidator A-waarde van minder dan ongeveer 1 in afwezigheid van additieven, en een oxidator BN-waarde van meer dan ongeveer 7 in aanwezigheid van additieven; en

b) een niet-synthetische basissmeerolie met een oxidator A-waarde van meer dan ongeveer 5 in afwezigheid van additieven en een oxidator BN-waarde van minder dan ongeveer 10 in aanwezigheid van additieven;

30

waarbij de basissmeerolie een oxidator A-waarde heeft in afwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 5 en een oxidator BN-waarde heeft in aanwezigheid van additieven.

- 5 11. Een basissmeerolie volgens een der conclusies 1 - 3, waarin de olie een opslagstabiliteit in een oven van meer dan 90 dagen heeft gemeten bij 150°F.

- 10 12. Een basissmeerolie volgens een der conclusies 1 - 3, waarin de synthetische olie wordt gebruikt in een hoeveelheid van ongeveer 50% tot ongeveer 99%, en de niet-synthetische olie wordt gebruikt in een hoeveelheid van ongeveer 50% tot ongeveer 1%.

- 15 13. Een basissmeerolie volgens een der conclusies 1 - 3, waarbij de basissmeerolie een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 5 en een oxidator BN-waarde in aanwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 10 heeft.

14. Een basissmeerolie volgens conclusie 13, waarbij de basissmeerolie een oxidator A-waarde in afwezigheid van additieven van meer dan ongeveer 10 heeft.

Fig 1

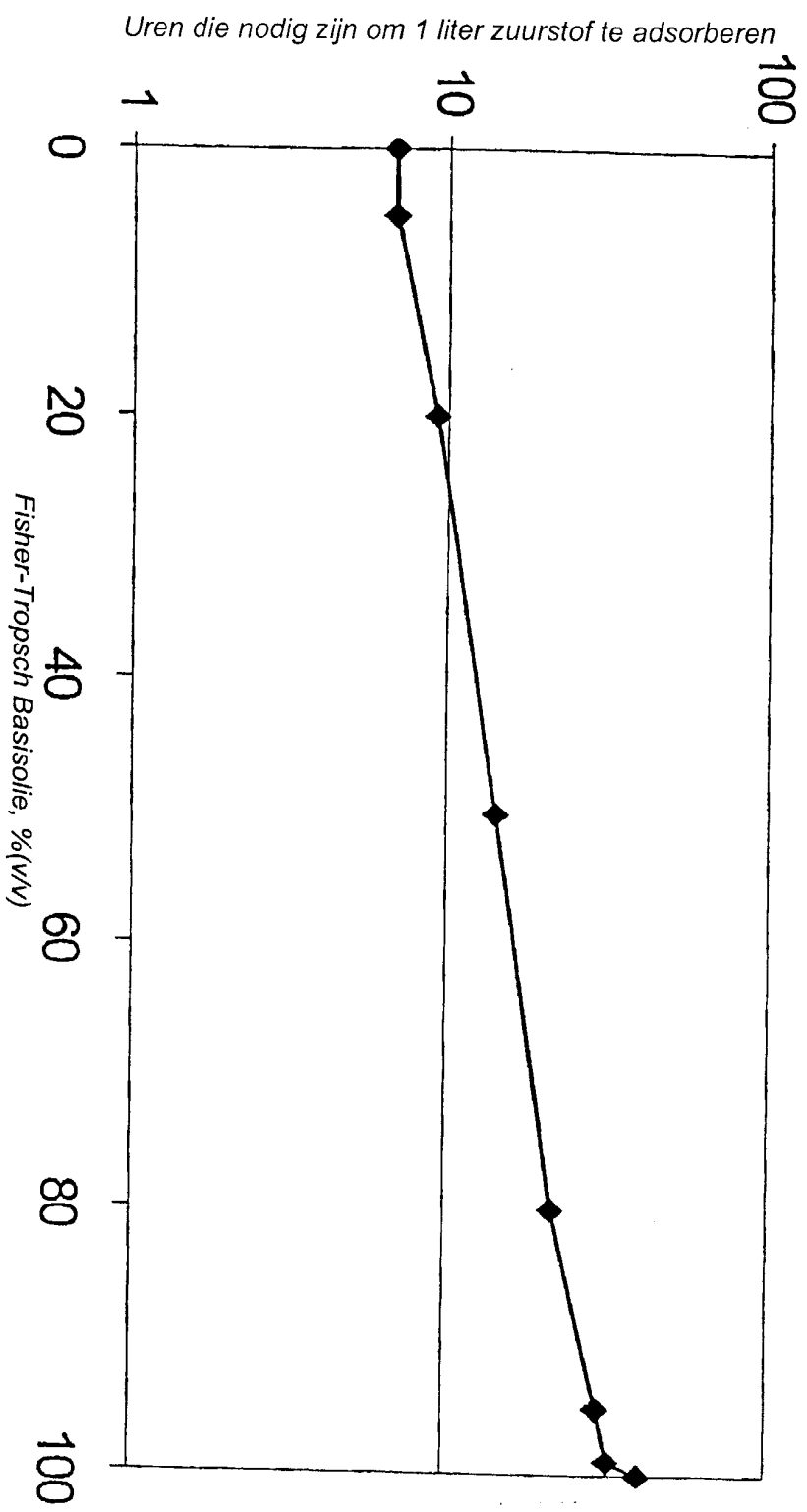
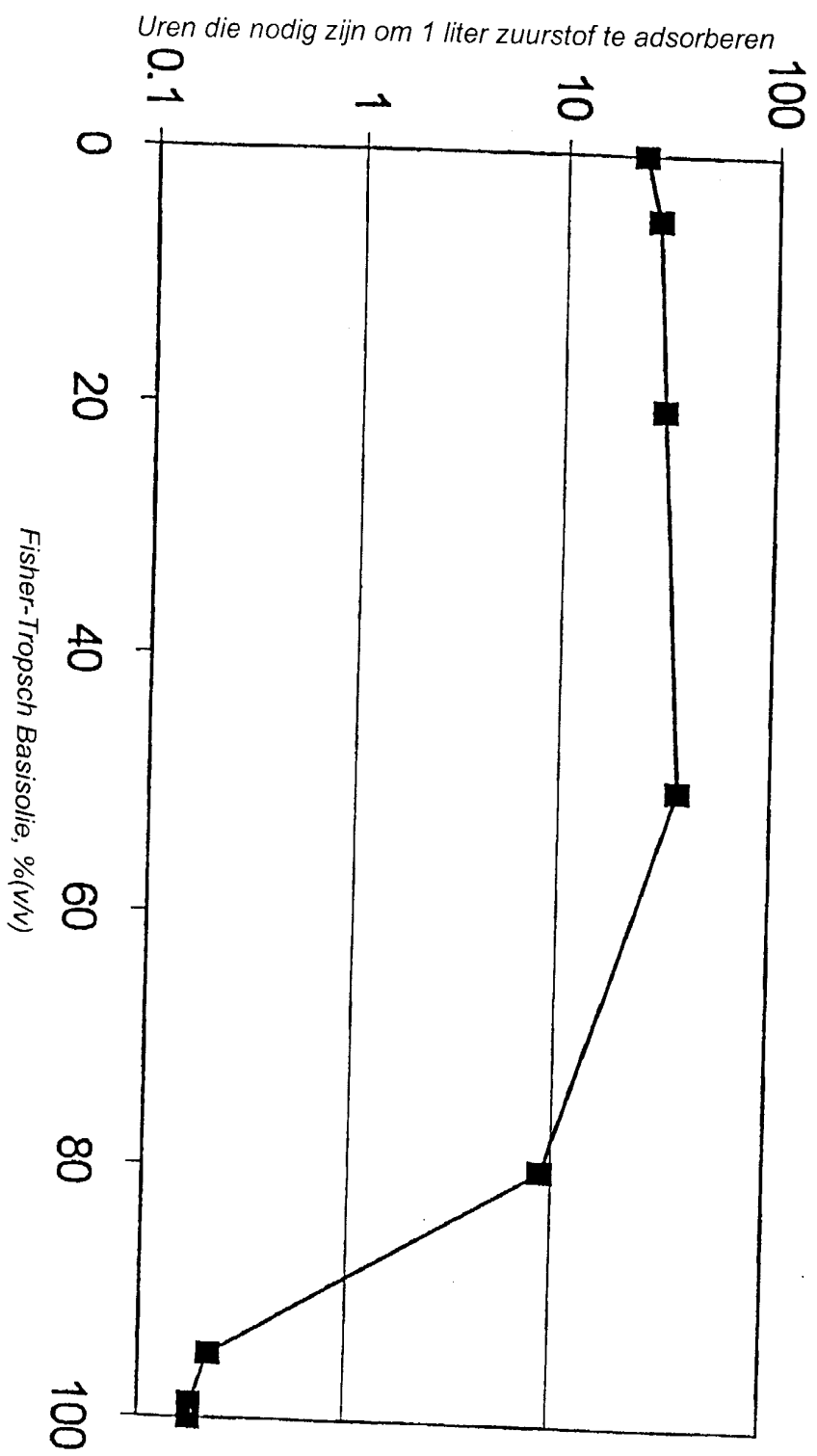


Fig 2



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur

Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
Y	US-A 6.165.949 (Exxon Res. And Eng. Comp. ; Berlowitz)	1-12	C10 M111/06
Y	NL-C 193379 (Shell Intern.Res.Mij.)	1-12	
Y	NL-C 191519 (Shell Inter.Res.Mij.)		Onderzochte gebieden van de techniek gedefinieerd volgens IPC 7
L	US-A 5.096.883 (Union Oil Comp of California;Mercer) ; kolom 3, regel 47-52	1-12	C10M
			Computerbestanden
			EPODOC
			WPI

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies: allen

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 16 mei 2003

Vooronderzoeker: ir. F.D.V.M. van Boxel

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

² Op grond van artikel 3:45 j° de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenheidsbeslissing bezwaar maken bij het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1021549

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 21 mei 2003

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële Eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US6165949 A	2000-12-26	CA2340087 A	2000-03-16
		WO0014188 A	2000-03-16
		AU5690299 A	2000-03-27
		NO20011123 A	2001-05-02
		BR9913410 A	2001-05-22
		EP1114132 A	2001-07-11
		US2002086803A	2002-07-04
		JP2002524611T	2002-08-06
NL193379C C	1999-08-03	AU7498181 A	1982-03-18
		GB2083494 AB	1982-03-24
		NL8005071 A	1982-04-01
		NL193379B B	1999-04-01
		DE3135364 AC	1982-07-15
		US4385984 A	1983-05-31
		NZ198292 A	1984-07-06
		AU541892 B	1985-01-24
		SG37384G G	1985-03-08
		CA1185962 A	1985-04-23
NL191519C C	1995-08-21	NL7903668 A	1979-11-14
		NL191519B B	1995-04-18
		DE2918902 AC	1979-11-15

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
---	-------------------------	-----------------------------------	-------------------------

AU4696279	A	1979-11-15
GB2024852	AB	1980-01-16
NZ190415	A	1981-03-16
CA1122198	A	1982-04-20
AU525249	B	1982-10-28
SG8583G	G	1983-09-09

US5096883	A	1992-03-17
-----------	---	------------
