

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1017329

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1017329

51 Int.Cl.⁷
C07C69/78, C07C67/52

22 Ingediend: 09.02.2001

30 Voorrang:
17.02.2000 JP 39210/2000

41 Ingeschreven:
20.08.2001

47 Dagtekening:
20.08.2001

45 Uitgegeven:
01.10.2001 I.E. 2001/10

73 Octrooihouder(s):
Nippon Steel Chemical. Co., Ltd. te Tokio,
Japan (JP).

72 Uitvinder(s):
Noboru Daitou te Kitakyushu (JP)
Shingo Ueda te Kitakyushu (JP)
Ryouji Akamine te Kitakyushu (JP)
Kazuyoshi Horibe te Kitakyushu (JP)
Katsuhiko Sakura te Kitakyushu (JP)

74 Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

54 Werkwijze voor de winning van benzylbenzooat.

57 Benzylbenzooat met een hoge zuiverheid wordt gewonnen door destillatie van het residu dat overblijft na verwijdering van ongereageerde toluen en benzoëzuur van een reactiemengsel verkregen door de oxidatie van toluen door moleculaire zuurstof in aanwezigheid van een metaalkatalysator waardoor een fractie benzylbenzooat welke 80 gewichtsprocent of meer benzylbenzooat bevat, 10 gewichtsprocent of minder benzoëzuur en 10 gewichtsprocent of minder fluorenon bevat wordt afgescheiden, en het zuiveren van de fractie van benzylbenzooat door middel van kristallisatie, zoals herkristallisatie. Volgens deze werkwijze is het mogelijk om benzylbenzooat met een hoge zuiverheid te winnen door middel van een eenvoudige stap bij lage kosten uit het bijproduct gevormd in de bereiding van benzoëzuur.

NL C 1017329

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

Titel: Werkwijze voor de winning van benzylobenzoaat

Gebied van de uitvinding

Deze uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de winning van benzylobenzoaat met hoge zuiverheid uit een reactiemengsel verkregen door de
5 oxidatie van toluen met moleculaire zuurstof.

Beschrijving van de stand van de techniek

Benzylobenzoaat is een belangrijke verbinding die geschikt is als
10 uitgangsmateriaal voor parfums en farmaceutische verbindingen en toegepast kan worden in andere gebieden van de nijverheid en een groot aantal processen voor de bereiding ervan zijn bekend. Bijvoorbeeld: Japan Kokai Tokkyo Koho Sho 56-39045 (1981) beschrijft de winning van benzylobenzoaat door middel van destillatie van benzylobenzoaat onder gereduceerde druk van
15 een reactiemengsel dat geproduceerd wordt door middel van de oxidatie van toluen met moleculaire zuurstof. Destillatie alleen heeft echter nog niet benzylobenzoaat opgebracht met een dergelijk hoge zuiverheid zodat deze aanvaardbaar is voor toepassing in parfums. Dienovereenkomstig beschrijft Japan Kokai Tokkyo Koho Sho 53-95934 (1978) de winning van
20 benzylobenzoaat door middel van destillatie uit een reactiemengsel dat geproduceerd wordt door de oxidatie van toluen met moleculaire zuurstof, echter benzylobenzoaat met een hoge zuiverheid wordt niet verkregen als gevolg van de moeilijkheid van het scheiden van fluorenon, het kookpunt waarvan in de buurt ligt van dat van BZB.

25

Japan Kokai Tokkyo Koho Sho 53-31639 (1978) beschrijft een werkwijze voor de synthese van benzylobenzoaat door de transesterificatie van methylbenzoaat

met benzylalcohol en een artikel in Industrial and Engineering Chemistry, vol. 39, No. 10, pp. 1300-1302 (1947) beschrijft de synthese van benzylbenzoaat door de reactie van natriumbenzoaat met benzylalcohol. Hoewel deze werkwijze benzylbenzoaat van hoge zuiverheid opleveren, kennen zij een
5 probleem van hoge bereidingskosten ten gevolge van de toepassing van dure katalysatoren en uitgangsmaterialen.

Samenvatting van de uitvinding

- 10 Een doel van deze uitvinding is te voorzien in een werkwijze die vrij is van de bovengenoemde tekortkomingen, voor de winning van benzylbenzoaat in hoge zuiverheid bij lage kosten.

Deze uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de winning van
15 benzylbenzoaat welke omvat: destilleren van het residu dat overblijft na verwijdering van ongereageerd toluen en benzoëzuur uit een reactiemengsel dat verkregen is door de oxidatie van toluen met moleculaire zuurstof in de aanwezigheid van een metaalkatalysator waardoor een fractie van benzylbenzoaat die 80 gewichtsprocent of meer benzylbenzoaat bevat en
20 tegelijkertijd 10 gewichtsprocent of minder benzoëzuur en 10 gewichtsprocent of minder fluorenon worden afgescheiden, zuiveren van de fractie benzylbenzoaat door middel van kristallisatie en winning van benzylbenzoaat met hoge zuiverheid.

- 25 Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

Het is bekend dat benzylbenzoaat (BZB) aanwezig is als bijproduct in een reactiemengsel dat wordt verkregen door de oxidatie van toluen met

moleculaire zuurstof in de aanwezigheid van een katalysator. In het algemeen wordt de oxidatie van toluen uitgevoerd met als doel de bereiding van benzoëzuur en katalysatoren die gebruikelijk worden toegepast voor de reactie zijn gebaseerd op zware metalen zoals kobalt en mangaan. Voor de normale
5 bedrijfscondities in de reactor bedraagt de temperatuur 120-170 °C, de druk is normaal tot 1 MPa en lucht wordt vaak gebruikt als moleculaire zuurstof. Een reactiemengsel dat geproduceerd wordt onder welke condities dan ook, niet beperkt tot de bovengenoemde condities of het doel, kan worden toegepast in deze uitvinding zolang het BZB bevat en benzoëzuur.

10

Zowel een continuproces als een batchproces kan gekozen worden voor de oxidatiereactie hoewel een continuproces meer economisch is. Het hoofdproduct dat gemaakt dient te worden door de oxidatie van toluen is benzoëzuur, maar de volgende bijproducten behalve ongereageerd toluen zijn
15 geïdentificeerd in het reactiemengsel: water, mierenzuur, azijnzuur, propionzuur, aceton, benzeen, bifenyl, methylbifenyl, fluoreen, fluorenon, toluënezuur, ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, bifenylcarboxylzuur, methylbifenyldicarboxylzuur en fenylbenzylalcohol, verbindingen die voorkomen als tussenproducten in de oxidatie van toluen naar benzoëzuur
20 zoals benzaldehyde en benzylalcohol en esters die gevormd worden door de esterificatie van benzylalcohol of fenylbenzylalcohol met een verscheidenheid van carboxylzuren in de reactor zoals benzylbenzaat (BZB) benzylacetaat, (BZA), benzytoluaat en benzylbifenylicarboxylaat.

25 Het reactiemengsel wordt vervolgens gedestilleerd teneinde ongereageerd toluen en het hoofdproduct benzoëzuur te winnen. Tegelijkertijd worden in deze stap de componenten die lager koken dan toluen zoals water, mierenzuur, azijnzuur, propionzuur, aceton en benzeen en een tussenfractie

met een kookpunt tussen dat van toluen en benzoëzuur zoals benzaldehyde en benzylalcohol gedestilleerd. Het ongereageerde uitgangsmateriaal toluen en de tussenproducten benzaldehyde en benzylalcohol worden teruggevoerd naar de reactor voor omzetting tot benzoëzuur. Componenten die hoger koken dan benzoëzuur, bijvoorbeeld bifenyl, methylbifenyl, dimethylbifenyl, fluoreen, fluorenon, toluenezuur, ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, bifenylcarboxylzuur, methylbifenylcarboxylzuur, bifenyldicarboxylzuur, benylbenzoaat (BZB), benzylacetaat (BZA) en benzyltoluaat bevinden zich in het residu na de destillatie van benzoëzuur. Hoewel de samenstelling van de hoogkokende componenten die zich in het residu bevinden varieert met de condities voor de reactie en de destillatie, is ieder residu dat tenminste een gegeven hoeveelheid, bij voorkeur 5 gewichtsprocent of meer, aan BZB bevat aanvaardbaar voor toepassing in deze uitvinding. Het residu kan zware metalen bevatten zoals kobalt of mangaan welke afkomstig zijn van de oxidatiekatalysator, maar het biedt voordelen om dergelijke zware metalen met behulp van heet water te extraheren.

Het BZB dat zich in het residu bevindt wordt opnieuw gedestilleerd en gewonnen als een BZB fractie. Zowel een continu als een batchproces kan gekozen worden voor de destillatie, hoewel een continuproces economisch de voorkeur geniet. De BZB fractie die hier verkregen wordt, wordt gezuiverd in de herkristallisatiestap. Economische winning van BZB met hoge zuiverheid maakt het echter nodig om de winning en de concentratie van de BZB fractie in de destillatiestap te maximaliseren.

De destillatie in kwestie wordt uitgevoerd onder 270 ° C, bij voorkeur onder 250 ° C, teneinde zoveel mogelijk te voorkomen dat benzoaatesters thermisch ontleden naar benzoëzuur wanneer de temperatuur bij de bodem van de

destillatiekolom te hoog wordt en ook om corrosie van de apparatuur door benzoëzuur te voorkomen. Aangezien het kookpunt van BZB 323°C is, is het wenselijk de destillatie uit te voeren onder gereduceerde druk terwijl de druk aan de bovenkant van de destillatiekolom bij voorkeur op 4,0 kPa of minder
5 wordt gehouden

Het aantal schotels voor een destillatiekolom die wordt gebruikt voor de winning van BZB uit het residu zal 5 of meer voor bevredigende werking bedragen en de concentratie van de BZB fractie kan worden gecontroleerd door
10 de reflux-verhouding. Het voorzien van de destillatiekolom met een onnodig hoog aantal schotels zal de temperatuur aan de bodem van de kolom doen toenemen ten gevolge van het drukverschil binnenin de kolom en zal zo nu en dan tot problemen leiden zoals de vorming van het bijproduct benzoëzuur en corrosie van de apparatuur.

15

De concentratie van BZB in de BZB fractie die verkregen dient te worden door de destillatie is bij voorkeur 80 gewichtsprocent of meer, met meer voorkeur 90 gewichtsprocent of meer, gezien de winning en zuiverheid in de volgende kristallisatiestap. Om deze reden wordt de BZB fractie verkregen door de
20 destillatie bij voorkeur uit te voeren bij $180\text{--}220^{\circ}\text{C}$, met meer voorkeur bij $190\text{--}210^{\circ}\text{C}$, voor het geval dat de druk aan de bovenkant van de destillatiekolom op 2,6 kPa wordt gehouden.

De BZB fractie bevat, naast BZB, verbindingen zoals benzoëzuur en fluorenon,
25 het kookpunt waarvan in de buurt ligt van dat van BZB. Indien de concentratie van BZB in de BZB fractie minder dan 80 gewichtsprocent bedraagt, zal de winning van BZB in de volgende rekristallisatiestap dalen en tegelijkertijd zullen benzoëzuur en fluorenon kristalliseren tezamen met BZB

waardoor de zuiverheid van het gewonnen BZB daalt. De aanwezigheid van
 minder dan 10 gewichtsprocent benzoëzuur in de BZB fractie maakt de
 economische winning van BZB mogelijk, terwijl de aanwezigheid van
 benzoëzuur in hoeveelheden boven 10 gewichtsprocent de winning van BZB in
 5 de kristallisatiestap doet verminderen, waardoor de economische winning van
 BZB bemoeilijkt wordt. In de aanwezigheid van minder dan 10
 gewichtsprocent fluorenon in de BZB fractie, is BZB gezuiverd in de
 herkristallisatiestap kleurloos en doorzichtig. Aan de andere kant, indien
 fluorenon aanwezig is boven 10 gewichtsprocent in de BZB fractie, zal het
 10 tegelijkertijd met BZB kristalliseren en bij gevolg zal het BZB geel gekleurd
 worden en ongeschikt als uitgangsmateriaal voor parfums en farmaceutische
 producten.

De BZB fractie wordt gezuiverd door kristallisatie tot een zuiverheid die
 15 aanvaardbaar is als uitgangsmateriaal voor parfums en farmaceutische
 producten. Bekende werkwijzen zoals herkristallisatie, en wassen met
 oplosmiddel, dispersieve kristallisatie in oplosmiddel, meerstapskristallisatie
 en continue kristallisatie kunnen worden aangepast voor de zuivering door
 kristallisatie. Hiervan zijn voordelig de continue kristallisatie en
 20 herkristallisatie, kristallisatie en wassen met oplosmiddel of dispersieve
 kristallisatie in oplosmiddel. Herkristallisatie wordt met voordeel uitgevoerd
 door BZB op te lossen in een oplosmiddel dat op BZB gematigd oplost en
 gemakkelijk scheidbaar is van BZB en dan vervolgens het BZB te
 herkristalliseren. Indien de BZB fractie wordt verkregen als vloeistof, wordt de
 25 fractie als zodanig opgelost in een oplosmiddel en wordt in staat gesteld om te
 herkristalliseren. Ieder oplosmiddel is geschikt voor deze herkristallisatie
 indien het een goed oplossend vermogen vertoont voor de BZB fractie boven
 10° C, maar een dermate onvoldoende oplossend vermogen voor BZB onder

10° C teneinde mogelijk te maken dat uitsluitend deze dekristalliseert en kookt onder BZB. Dergelijke oplosmiddelen omvatten aceton, methylisobuthylketon, methylethylketon, methanol, ethanol, isopropanol, butanol, tetrahydrofuran, dioxaan, benzeen, toluen, xyleen, ethylbenzeen, cyclohexaan, methylcyclohexaan, ethylcyclohexaan, demethylether, diethylether en petroleumether. Twee of meer van dergelijke oplosmiddelen kunnen worden gemengd op juiste wijze of een gepaste hoeveelheid water kan worden toegevoegd aan deze oplosmiddelen. Een alifatische alcohol met 1 tot 5 koolstofatomen zoals methanol, ethanol, propanol, butanol en pentanol of het mengsel daarvan met water is een zeer doelmatig oplosmiddel voor de zuivering van BZB. In het geval van een mengsel van een alcohol en water bedraagt de alcohol tot water verhouding bij voorkeur in het gebied van ongeveer 1:2 tot 2:1.

Kristallisatie en wassen met oplosmiddel wordt uitgevoerd door de kristallen die gevormd worden door het koelen van de BZB fractie te wassen met een oplosmiddel. Een procedure die de voorkeur geniet voor het wassen is het dispergeren van de kristallen in een oplosmiddel gevolgd door vast-vloeistof scheiding of door toevoegen van de BZB fractie aan een oplosmiddel waardoor het BZB in staat wordt gesteld om te kristalliseren door koelen en het aldus ontstane mengsel te onderwerpen aan vast-vloeistof scheiding. In de loop van het kristalliseren van de BZB fractie door koelen helpt het toevoegen van een oplosmiddel in een kleine hoeveelheid of het afstellen van de kristallisatie temperatuur op een iets hoger niveau het vormen van kristallen of hogere zuiverheid of vergemakkelijkt filtratie. Dispersieve kristallisatie in oplosmiddel wordt bij voorkeur uitgevoerd door het toevoegen van de BZB fractie of de kristallen daarvan gevormd door koeling van een oplosmiddel teneinde een dispersie van de kristallen te vormen.

- In alle gevallen kan ieder oplosmiddel met het gewenste resultaat worden toegepast zolang als het de onzuiverheden die in de BZB fractie aanwezig zijn oplost en het is niet altijd noodzakelijk voor het oplosmiddel in kwestie om in staat te zijn om BZB op te lossen. Aangezien de onzuiverheden in BZB zich
- 5 hetzelfde gedragen met betrekking tot oplosmiddel oplosbaarheid, wordt echter een oplosmiddel dat in staat is om BZB op te lossen toegepast.
- Oplosmiddelen die de voorkeur genieten zijn hier dezelfde als de bovengenoemde oplosmiddelen voor herkristallisatie. Wanneer de zuiverheid tekort schiet ten opzichte van het gehalte dat als doel is gesteld of wanneer
- 10 zich de noodzaak voordoet om aanhangend oplosmiddel te verwijderen na de voltooiing van de bovengenoemde zuivering door kristallisatie, wordt een nabehandeling uitgevoerd op gelijke wijze als in het geval van de herkristallisatie die hieronder zal worden beschreven.
- 15 Herkristallisatie wordt uitgevoerd door oplossing van de BZB fractie of de kristallen die daaruit zijn verkregen in een oplosmiddel en het koelen van de resulterende oplossing tot een temperatuur onder die van het smelpunt van BZB, bij voorkeur tot onder 10°C , teneinde de kristallen te scheiden. Koelen tot onder 5°C geniet de voorkeur voor een doelmatige winning van BZB.
- 20 Koelen tot onder -30°C is echter niet wenselijk aangezien dit zo nu en dan leidt tot scheiding van componenten anders dan BZB. Toepassing van 5 gewichtsdelen of minder van het oplosmiddel per 1 gewichtsdeel van de BZB fractie is voldoende. Een overmaat aan oplosmiddel betrokken op de BZB fractie is ongewenst omdat de winning van BZB gedurende de herkristallisatie
- 25 afneemt. Opgemerkt dient te worden dat de BZB fractie vloeibaar is niet alleen op moment dat het uitgedestilleerd wordt maar doorgaans ook bij normale temperatuur en de vloeibare fractie wordt vaak opgelost in een oplosmiddel. In deze uitvinding wordt naar oplossen van de BZB fractie en

kristalliseren op deze wijze ook verwezen als herkristallisatie.

Herkristallisatie wordt bij voorkeur uitgevoerd met roeren en de afgescheiden BZB kristallen worden verzameld met een procedure voor vast-vloeistof scheiding zoals door centrifugaalfiltratie en vacuümfiltratie.

5

Aangezien de moederoplossing met daarin de onzuiverheden aan de kristallen aanhangt, is het noodzakelijk om de kristallen te wassen met hetzelfde oplosmiddel als wordt toegepast in de herkristallisatiestap teneinde BZB met een hoge zuiverheid te verkrijgen. De kristallen kunnen worden gewassen
10 ofwel door toevoeging van een wasoplosmiddel direct aan het oppervlak van de verzamelde kristallen of door de kristallen in een oplosmiddel te werpen en ze opnieuw te filtreren. In ieder geval vereist het wassen van 1 gewichtsdeel kristallen 0,5 gewichtsdeel of meer van het wasoplosmiddel. Wassen met minder dan 0,5 gewichtsdeel van het oplosmiddel kan niet alle onzuiverheden
15 van de moederoplossing in voldoende mate verwijderen en de zuiverheid van het BZB verslechtert. Aan de andere kant vermindert wassen met teveel oplosmiddel de winning van BZB hetgeen niet economisch is.

De met oplosmiddel gewassen kristallen worden gesmolten door ze te verhitten
20 boven 18 °C, wat het smeltpunt is van BZB, en het aanhangende oplosmiddel wordt afgedestilleerd onder verminderde druk. Op deze wijze is het mogelijk om op economische wijze kleurloze doorzichtige BZB met een zuiverheid van 99,5% of meer te winnen, geschikt als uitgangsmateriaal voor parfums en farmaceutische verbindingen en toepasbaar in andere industriële
25 toepassingen.

Voorkeurs uitvoeringsvorm van de uitvinding

Voorbeeld 1

- 5 In een 2000 ml roestvast stalen autoclaaf uitgerust met een roerder en een refluxcondenser werden 1600 gram toluen en 4 gram kobaltacetaat geplaatst en de reactie werd uitgevoerd bij 155 °C en 0,5 MPa gedurende vijf uur door het blazen van lucht in het mengsel met een debiet van 140 Nm³/hr. Het ongereageerde toluen en het hoofdproduct benzoëzuur werden verwijderd
- 10 door destillatie van het reactiemengsel teneinde 260 gr van het residu (samengesteld uit 15,2% benzoëzuur, 37,3% BZB, 2,1% fluorenon en 45,4% zware componenten) op te leveren. Het percentage in de voorbeelden betekent gewichtspercentage tenzij anders aangegeven.
- 15 Het residu (100 gr) werd op de bodem van een glazen destillatiekolom geplaatst welke een binnendiameter van 10 mm had, gevuld met metaalpakkingen en equivalent met een aantal van 5 theoretische schotels en werd gedestilleerd bij 2,6 KPa terwijl de refluxverhouding op 10 werd gehouden teneinde 30 gr van een BZB fractie welke kookt bij 190-210 °C op te
- 20 leveren. De BZB fractie was samengesteld uit 85,1% BZB, 8,3% benzoëzuur, 5,0% fluorenon en 1,6% anderen.

- In een 30 ml rondbodempkolf uitgerust met een roerder werd 10 gr van de BZB fractie geplaatst welke vloeibaar was bij normale temperatuur, de fractie werd
- 25 gekoeld tot 0 °C onder roeren, 5,9% gr van de gescheiden kristallen werd gefiltreerd onder verminderde druk en gewassen met 5,9 gr koude isopropanol gekoeld bij 0 °C. De kristallen werden in een 30 ml kolf geplaatst en gestript van het oplosmiddel door middel van destillatie onder gereduceerde druk op

een waterbad bij 60 ° C teneinde 5,1 gr gezuiverd BZB op te leveren. Tabel 1 laat de opbrengst aan BZB zien, de zuiverheid van BZB en de kleurschakering van BZB na zuivering door kristallisatie.

5 Tabel 1

	Opbrengst BZB	Zuiverheid van BZB, gew. %	Kleurschakering van BZB Hazen nr.
Voorbeeld 1	60,0	99,74	20
Vergelijkingsvoor- beeld 1	41,1	98,90	50

Voorbeeld 2

Het residu (200 gr) verkreeg een door een procedure vergelijkbaar met die van
 10 voorbeeld 1 werd op de bodem van een glazen destillatiekolom geplaatst welke
 een binnendiameter van 10 mm had, gevuld met metalen pakkingen en
 equivalent met 5 in het aantal van theoretische schotels en het werd
 gedestilleerd bij 2,6 kPa terwijl de refluxverhouding op 10 werd gehouden
 teneinde 50 gr van een BZB fractie kokend op 195-200 ° C op te leveren. De
 15 BZB fractie bestond uit 92,0% BZB, 4,0% benzoëzuur, 3,2% fluorenon en 0,8%
 anderen.

In een 30 ml rondbodemkolf uitgerust met een roerder werd 10 gr van de BZB
 fractie geplaatst, 10 gr isopropanol werd toegevoegd, de fractie werd opgelost
 20 bij 25 ° C, de resulterende oplossing werd gekoeld tot 0 ° C onder roeren, en 6,2
 gr van de afgescheiden kristallen werd gefiltreerd onder gereduceerde druk en

gewassen met 6,9 gr koude isopropanol gekoeld bij 0 ° C. De kristallen werden geplaatst in een 30 ml kolf en gestript van het oplosmiddel door middel van destillatie onder gereduceerde druk boven een waterbad bij 60 ° C teneinde 6,0 gr gezuiverd BZB op te leveren. Tabel 2 toont de opbrengst aan BZB, de

5 zuiverheid van het gezuiverde BZB en de kleurschakering van gezuiverd BZB in de loop van de zuivering door kristallisatie.

Voorbeeld 3

10 In een 30 ml rondbodemkolf uitgerust met een roerder werd 10 gr van de BZB fractie verkregen in voorbeeld 2 geplaatst, een mengsel van 5,0 gr water en 5,0 gr isopropanol werd toegevoegd; het resulterende mengsel werd gekoeld van kamertemperatuur tot 0 ° C onder roeren, en 7,6 gr van de afgescheiden kristallen werd gefiltreerd onder gereduceerde druk en gewassen met een

15 mengsel gekoeld bij 0 ° C van 3,8 gr water en 3,8 gr isopropanol. De kristallen werden geplaatst in een 30 ml kolf en gestript van het oplosmiddel door middel van destillatie onder gereduceerde druk boven een waterbad bij 60 ° C teneinde 6,8 gr gezuiverd BZB op te leveren. Tabel 2 toont de opbrengst aan BZB, de zuiverheid van gezuiverd BZB en de kleurschakering van gezuiverd BZB in de

20 loop van de zuivering door middel van kristallisatie.

Voorbeeld 4

In een 30 ml rondbodemkolf uitgerust met een roerder werd 10 gr van de BZB

25 fractie als verkregen in voorbeeld 2 geplaatst, een mengsel van 5,0 gr water en 5,0 gr isopropanol werd toegevoegd, het resulterende mengsel werd gekoeld van kamertemperatuur tot 0 ° C onder roeren en 7,6 gr van de afgescheiden kristallen werd gefiltreerd onder gereduceerde druk en gewassen met een

- mengsel gekoeld bij 0 ° C van 7,6 gr water en 7,6 isopropanol. De kristallen werden geplaatst in een 30 ml kolf en gestript van het oplosmiddel door middel van destillatie onder gereduceerde druk op een waterbad bij 60 ° C teneinde 6,1 gr gezuiverd BZB op te leveren. Tabel 2 toont de opbrengst aan
- 5 BZB, de zuiverheid van het gezuiverde BZB en de kleurschakering van gezuiverd BZB in de loop van de zuivering door middel van kristallisatie.

Voorbeeld 5

- 10 In een 30 ml rondbodemkolf uitgerust met een roerder werd 10 gr van de BZB fractie als verkregen in voorbeeld 2 geplaatst, een mengsel van 5,0 gr water en 5,0 isopropanol werd toegevoegd, het resulterende mengsel werd gekoeld van kamertemperatuur naar tot 0 ° C onder roeren en 7,5 gr van de afgescheiden kristallen werd gefiltreerd onder gereduceerde druk en gewassen met een
- 15 mengsel gekoeld bij 0 ° C van 7,5 gr water en 7,5 isopropanol. De kristallen werden geplaatst in een 30 ml kolf en gestript van het oplosmiddel door middel van destillatie onder gereduceerde druk op een waterbad bij 60 ° C teneinde 5,8 gr gezuiverd BZB op te leveren. Tabel 2 toont de opbrengst aan BZB, de zuiverheid van gezuiverd BZB en de kleurschakering van gezuiverd
- 20 BZB in de loop van de zuivering door middel van kristallisatie.

Voorbeeld 6

- In een 30 ml rondbodemkolf uitgerust met een roerder werd 10 gr van de BZB
- 25 fractie verkregen in voorbeeld 2 geplaatst, bij een kamertemperatuur, de fractie werd gekoeld tot 15 ° C onder roeren, en 4,1 gr van de afgescheiden kristallen werd gefiltreerd onder gereduceerde druk en gewassen met 3,1 gr koude isopropanol gekoeld bij 0 ° C. De kristallen werden geplaatst in een 30

ml kolf en gestript van het oplosmiddel door destillatie onder gereduceerde druk op een waterbad bij 60 ° C teneinde 3,6 gr gezuiverd BZB op te leveren.

Tabel 2 toont de opbrengst aan BZB, de zuiverheid van gezuiverd BZB en de
5 kleurschakering van gezuiverd BZB in de loop van de zuivering door middel van kristallisatie.

	Opbrengst BZB	Zuiverheid van BZB, gew %	Kleurschakering van BZB, Hazen nr.
Voorbeeld 2	65,2	99,83	10
Voorbeeld 3	73,9	99,80	20
Voorbeeld 4	66,3	99,86	5
Voorbeeld 5	63,0	99,87	5
Voorbeeld 6	39,1	99,85	10

Conclusies

1. Werkwijze voor de winning van benzylbenzooat welke omvat het destilleren van het residu dat achterblijft na verwijdering van ongereageerde toluen en benzoëzuur uit een reactiemengsel verkregen door de oxidatie van toluen met moleculaire zuurstof in de aanwezigheid van een metaal katalysator waardoor een fractie van benzylbenzooat bevattende 80 gewichtsprocent of meer benzylbenzooat en tegelijkertijd 10 gewichtsprocent of minder benzoëzuur en 10 gewichtsprocent of minder fluorenon wordt afgescheiden, het zuiveren van de fractie benzylbenzooat door middel van kristallisatie en de winning van benzylbenzooat met hoge zuiverheid.
2. Werkwijze voor het winnen van benzylbenzooat volgens conclusie 1, waarin de zuivering door kristallisatie van de fractie benzylbenzooat wordt uitgevoerd door herkristallisatie onder regeling van de koeltemperatuur in het gebied van 10 ° C tot -30 ° C gedurende de herkristallisatie.
3. Werkwijze voor de winning van benzylbenzooat volgens conclusie 2, waarin het oplosmiddel voor herkristallisatie een alifatische alcohol met 1 tot 5 koolstofatomen is.

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur

Categorie *	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)
D, Y	JP-A- 56.039.045 (Mitsubishi Chem. Ind.Ltd.) * Engelse samenvatting * ---	1	C07C 69/78 C07C 67/52
Y	US-A- 4.227.017 (Stamicarbon B.V.) * conclusie 1; kolom 2 r. 1-20 * ---	1	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7
Y	US-A- 3.907.877 (The Dow Chemical Company) * kolom 1, r 45-55 * ---	1	C07C 67/54 C07C 67/52
D, Y	NL-A- 7.614.458 (Stamicarbon B.V.) * gehele document * ---	1	C07C 69/78
Y	US-A- 3.115.521 (Standard Oil Company) * kolom 4, r 10-45 en voorbeeld 4 * ---	1-3	Computerbestanden
A	NL-A- 7.903.876 (Stamicarbon B.V.) ---		Epodoc
A	NL-A- 7.708.350 (Stamicarbon B.V.) ---		WPI
A	NL-A- 7.711.922 (Stamicarbon B.V.) ---		PAJ
A	US-A- 5.037.512 (Bayer Aktiengesellschaft) -----		Chemical abstracts
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:			* Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies: 1-3

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:

16

Datum waarop het
onderzoek werd voltooid:

22 maart 2001

Vooronderzoeker: Dr. N.O.M. Rethmeier

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 voorrrangs- 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. 1017329**

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 29 maart 2001

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
JP56039045 A	1981-04-14		
		JP60050179B B	1985-11-07
		JP1326373C C	1986-07-16
US4227017 A	1980-10-07		
		NL7805415 A	1979-11-21
		EP0005574 AB	1979-11-28
		JP54151934 A	1979-11-29
		DE2960813D D	1981-12-03
US3907877 A	1975-09-23	CA1133503 A	1982-10-12
NL7614458 A	1978-06-30	CA1052815 A	1979-04-17
		PT67458 AB	1978-01-01
		BE862192 A	1978-06-22
		DE2758391 AC	1978-06-29
		FR2376113 AB	1978-07-28
		JP53095934 A	1978-08-22
		ES465459 A	1978-09-16
		IN147682 A	1980-05-24
		US4205184 A	1980-05-27
		GB1568440 A	1980-05-29
		IN148722 A	1981-05-23
		IN148760 A	1981-06-06
		AR223641 A	1981-09-15

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
			YU314877 A	1983-06-30
			IT1092224 B	1985-07-06
US3115521	A	1963-12-24		
NL7903876	A	1980-11-19		
			EP0019341 AB	1980-11-26
			JP55153731 A	1980-11-29
			ES8102083 A	1981-04-01
			US4296245 A	1981-10-20
			IN151649 A	1983-06-18
			DE3063442D D	1983-07-07
			YU122980 A	1983-09-30
			CA1159849 A	1984-01-03
NL7708350	A	1979-01-30		
NL7711922	A	1979-05-02		
			PT67457 AB	1978-01-01
			BE862394 A	1978-06-28
			DE2758487 A	1978-06-29
			JP53082741 A	1978-07-21
			FR2376121 AB	1978-07-28
			ES465462 A	1978-09-16
			GB1570858 A	1980-07-09
			IN147882 A	1980-07-26
			CA1124743 A	1982-06-01
			YU314777 A	1983-06-30
			IT1093094 B	1985-07-19
US5037512	A	1991-08-06		
			EP0163212 AB	1985-12-04
			DE3420111 A	1985-12-05
			JP60258142 A	1985-12-20
			JP6043367B B	1994-06-08
			JP1916957C C	1995-03-23
			ES8604481 A	1986-07-01
			AT24888T T	1987-01-15
			DE3560051D D	1987-02-19

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