



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1009976A3
INDIENINGSNUMMER : 09600054
Internat. klassif. : C08G
Datum van verlening : 04 November 1997

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;
Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
19 Januari 1996 te 15u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA
Geleen NEDERLAND.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : STERK VERTAKTE POLYMEREN.

UITVINDER(S) : Out Gerardus Jacobus Joseph, Wolkammersdreef 59C, NL-6216 RM
Maastricht (NL); De Brabander-Van Den Berg Ellen Marleen Monique, Provinciale weg Zuid
30, NL-6438 BE Schinnen (NL); Nijenhuis Atze Jan, Gargelstraat 2, NL-6132 HB Sittard
(NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel 04 November 1997
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

BAILLEUX G.
Adjunct-Adviseur

STERK VERTAKTE POLYMEREN

5

De uitvinding heeft betrekking op sterk vertakte polymeren welke chemisch gebonden multifunctionele monomeereenheden met structuur AQB_x , bevatten waarin A en B van elkaar verschillende functionele groepen, Q een organische rest en x een getal groter of gelijk aan 2 voorstellen, alsmede op een werkwijze voor de bereiding van deze sterk vertakte polymeren. Verder heeft de uitvinding betrekking op de multifunctionele monomeren zelf, alsmede op een werkwijze voor de bereiding van deze multifunctionele monomeren.

In Journal of the American Chemical Society, 74, p.2718 (1952) beschreef Flory in een theoretische beschouwing de bereiding van sterk vertakte, oplosbare polymeren met random-vertakking en zonder verknoping uitgaande van multifunctionele monomeren met structuur AB_x , waarbij A en B de functionele groepen zijn, en x een getal ≥ 2 .

US-A-3669939 beschrijft de bereiding van sterk vertakte, niet-verknoopte alifatische polyesters uitgaande van monomeren met één carboxylzuur-functionaliteit en meerdere alcohol-functionaliteiten. Een nadeel van deze sterk vertakte polyesters is hun zeer lage glasovergangstemperatuur (T_g) waardoor de gebruikstemperatuur gelimiteerd is.

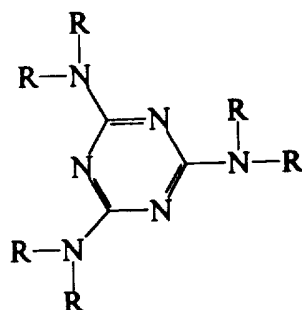
In WO-A-9208749 wordt de bereiding van aromatische, sterk vertakte, niet-verknoopte polyesters resp. polyamides beschreven uitgaande van aromatische monomeren $A-Q-B_2$ met functionele groepen A en B die een ester resp. een amide kunnen vormen en waarbij Q een aromatische eenheid voorstelt. Een nadeel is dat deze sterk vertakte polymeren zeer hoge glasovergangstemperaturen hebben waardoor smeltcondensatie en

polymeerverwerking moeilijk wordt. Een ander nadeel van deze sterk vertakte polymeren is dat de uitgangsmoederen watergevoelig en moeilijk te bereiden zijn.

5 Doel van de uitvinding is het verschaffen van sterk vertakte polymeren met multifunctionele monomeereenheden met structuur AQB_x , waarin A en B van elkaar verschillende functionele groepen, Q een organische rest en x een getal groter of gelijk aan 2
10 voorstellen, welke polymeren een zodanige glasovergangstemperatuur hebben dat een relatief hoge gebruikstemperatuur mogelijk is, en dat tevens verwerking van het polymeer in de smelt mogelijk is.

Het sterk vertakt polymeer volgens de
15 uitvinding wordt gekenmerkt door een glasovergangstemperatuur van $40^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ en door dat het polymeer chemisch gebonden monomeereenheden bevat volgens formule (I) :

20



25

waarbij

elke monomeereenheid één A-groep en minstens twee B-groepen bevat, waarbij B verschillend is van A, onder
30 gebruikelijke polymerisatiecondities B reactief is t.o.v. A en A en B niet reactief zijn t.o.v. zichzelf en waarbij

één R-groep één A-groep bevat en één of meer andere R-groep(en) één of meer B-groep(en) bevat(ten),

35 A en B = $-\text{OR}^1$, $-\text{NHR}^1$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{CONHR}^1$, $-\text{CONH-Z-OR}^1$, $-\text{NCO}$
en/of $-\text{COR}^2$,

$\text{R}^1 = -\text{H}$ of $-\text{Z}$,

R^2 = halogenide,

Z = een koolwaterstofgroep met 1-36 C-atomen.

De multifunctionele monomeereenheden vormen ook deel van de uitvinding en bevatten dus twee
5 verschillende zogenaamde functionele groepen A en B en kunnen worden voorgesteld door de formule AQB_x , waarbij Q een 1,3,5-triazine-derivaat is en A, B, x de bovenvermelde betekenis hebben.

10 Gebleken is dat de sterk vertakte polymeren volgens de uitvinding starre en flexibele ketenstukken bevatten waardoor de gebruikstemperatuur voldoende hoog is, terwijl smeltcondensatie en polymeerverwerking gemakkelijk uitvoerbaar zijn.

Een voordeel van de sterk vertakte polymeren
15 volgens de uitvinding is dat sterk vertakte polymeren kunnen worden verkregen met uiteenlopende eigenschappen door de relatieve eenvoud waarmee verschillende multifunctionele monomeren volgens de uitvinding bereid kunnen worden omdat de lengte van de alkylsegmenten van
20 de R-groepen eenvoudig gevarieerd kan worden. Een verder voordeel van de sterk vertakte polymeren volgens de uitvinding is de vlamdovendheid in vergelijking met de aromatische, sterk vertakte polymeren zoals beschreven in WO-A-9208749.

25 De sterk vertakte polymeren volgens de uitvinding bevatten tenminste 5 mol%, bij voorkeur tenminste 10 mol% en met bijzondere voorkeur tenminste 20 mol% multifunctioneel monomeer AQB_x . Indien relatief dichte polymeren gewenst zijn, wordt bij voorkeur meer
30 dan 50 mol% multifunctioneel monomeer AQB_x toegepast.

Bij voorkeur zijn de sterk vertakte polymeren volgens de uitvinding sterk vertakte polyesters, polyesteramides of polyamides.

In de gegeven formule (I) kan één R-groep,
35 R^3 , voorgesteld worden door $-X-A$. De andere vijf R-groepen, R^4 t/m R^6 , kunnen voorgesteld worden door R^9 en/of $-Y-B_n$.

De X- resp. Y-groep vormt de verbinding tussen het stikstofatoom gesubstitueerd op de 1,3,5-triazinering en de functionele groep A resp. de functionele groep(en) B. X en Y kunnen gelijk of
5 verschillend zijn. De Y-groepen kunnen onderling gelijk of verschillend zijn. X en Y kunnen een koolwaterstofgroep met 1-36 koolstofatomen zijn; de twee koolstofketens die gesubstitueerd zijn aan één en hetzelfde stikstofatoom kunnen met het stikstofatoom
10 ook een heterocyclische groep vormen. Voorbeelden van deze heterocyclische groepen zijn pyrrolidine en piperidine.

De koolwaterstofgroep met 1-36 koolstofatomen kan een lineaire, vertakte of cyclische ketenschikking
15 van de samenstellende koolstofatomen hebben. De lineaire of vertakte ketenstructuur kan verzadigd of onverzadigd zijn en kan een alicyclische of een aromatische verbinding bevatten. De koolwaterstofgroep is bijvoorbeeld afgeleid van C₁-C₃₆-alkaan, C₃-C₃₆-
20 cycloalkaan, C₂-C₃₆-alkeen, C₂-C₃₆-alkyn, C₇-C₃₆-areen. Voorbeelden van deze groepen zijn methaan, ethaan, propaan, n-butaan, isobutaan, n-pentaaan, isopentaaan, neopentaaan, cyclopentaaan, hexaan, cyclohexaan, heptaan, cycloheptaan, octaan, cyclooctaan, decaan, pentadecaan,
25 eicosaan, docosaan, triacontaen, etheen, propeen, buteen, penteen, hexeen, hepteen, octeen, noneen, deceen, pentadecen, eicosen, docosen, triaconten, acetyleen, propyn, butyn, pentyn, hexyn, heptyn, octyn, nonyn, decyn, pentadecyn, eicosyn, docosyn, triacontyn,
30 benzeen, toluen, xyleen, ethylbenzeen, n-propylbenzeen, cumeen, n-butylbenzeen, isobutylbenzeen, sec-butylbenzeen, tert-butylbenzeen, octylbenzeen, tetradecylbenzeen, eicosylbenzeen.

R³ vormt de verbinding tussen X en A. R⁴ t/m
35 R⁸ kunnen gelijk zijn aan R⁹ of vormen de verbinding tussen Y en de functionele groepen B. De functionele groepen A en B zijn onder gebruikelijke

polymerisatiecondities niet reactief t.o.v zichzelf. Gebruikelijke polymerisatiecondities zijn de condities die toegepast worden bij smelt- of oplosmiddel-polymerisaties. De polymerisatiecondities zijn
5 afhankelijk van de functionele groepen en zijn aan de vakman bekend zoals beschreven in "Handbook of polymer synthesis, edited by Kricheldorf; Series : Plastic engineering, 24 (1991)".

R^9 kan een waterstofatoom zijn of kan
10 afgeleid zijn van een koolwaterstofgroep zoals hierboven gedefinieerd. Indien de multifunctionele monomeereenheid volgens de uitvinding meerdere R^9 -groepen bevat, kunnen deze groepen onderling gelijk of verschillend zijn. R^9 is bij voorkeur gelijk aan
15 waterstof omdat de multifunctionele monomeren AQB_x dan eenvoudiger te bereiden zijn.

De functionele groepen A en B kunnen gekozen worden uit de groep van alcohol-, ether-, amine-, alkylamine-, carboxyl-, oxycarbonyl-, amide-,
20 hydroxyalkylamide-, etheralkylamide-, isocyanaat- en/of zuurhalogenidegroepen. De alcohol-, ether-, amine-, alkylamine-, carboxyl-, oxycarbonyl-, amide- en de hydroxyalkylamidegroepen verdienen de voorkeur gezien de eenvoudige en zeer controleerbare manier waarop de
25 multifunctionele monomeren AQB_x dan kunnen worden verkregen.

De functionele groepen A en B zijn bij voorkeur eindstandig aanwezig aan de koolstofketens X en Y, zodat deze goed bereikbaar zijn en weinig
30 sterische hindering optreedt bij reacties.

Het aantal functionele groepen B, x, dat elke monomeereenheid volgens de uitvinding bevat, is tenminste gelijk aan 2. Bij voorkeur is x kleiner dan 5. Bij voorkeur is x gelijk aan 2. Bij voorkeur zijn
35 drie groepen van R^4 t/m R^6 gelijk aan R^9 .

De functionele groepen B zijn in één of meer van de groepen R^4 t/m R^6 aanwezig. Indien een R-groep

een B-groep bevat, is n in het algemeen gelijk aan 1, 2 of 3. Met de meeste voorkeur is n gelijk aan 1, omdat de multifunctionele monomeren volgens de uitvinding dan op een eenvoudige en zeer controleerbare manier kunnen worden verkregen.

Indien de functionele groep A en/of B een hydroxyalkylamide- resp. een etheralkylamidegroep is, vormt Z de verbinding tussen de hydroxy- resp. de ethergroep en de amidegroep. Z is een koolwaterstofgroep met 1-36 koolstofatomen zoals hierboven is aangegeven.

In de formule (I) is R^1 een waterstofatoom of een koolwaterstofgroep zoals hierboven gedefinieerd. De grootte en lengte van R^1 is in zoverre van belang dat zij mede bepalend is voor de reactiviteit van de functionele groepen.

In de formule (I) is R^2 een halogenide, bij voorkeur een chloride.

Sterk vertakte polymeren van multifunctionele monomeereenheden, waarbij R^3 een carboxylgroep A bevat en R^5 en R^7 elk tenminste één B-groep bevat gekozen uit een hydroxyl-, amine-, hydroxyalkylamidegroep, verdienen de voorkeur. Sterk vertakte polymeren van multifunctionele monomeereenheden, waarbij R^3 een hydroxyl-, amine-, of hydroxyalkylamidegroep A bevat en R^5 en R^7 elk tenminste één carboxylgroep B bevat, verdienen eveneens de voorkeur.

De groepen R^3 t/m R^8 van de multifunctionele monomeereenheden volgens de uitvinding zijn bij voorkeur lineaire of vertakte verbindingen met functionele groepen A of B. De lineaire verbindingen verdienen de voorkeur, omdat de functionele groepen A en B dan beter bereikbaar zijn en weinig sterische hindering optreedt bij reacties. De lengte van de hoofdketen kan daarbij binnen ruime grenzen variëren, bijvoorbeeld tussen 2 en 36 koolstofatomen, bij voorkeur tussen 2 en 18 koolstofatomen.

De glasovergangstemperatuur van de sterk
vertakte polymeren volgens de uitvinding ligt tussen
40°C en 300°C zoals wordt gemeten met differentiële
scanning calorimetrie (bij een temperatuursverhoging
5 van 20°C/min.). De lengte van de alkylsegmenten van de
hiervoor genoemde groepen R³ t/m R⁸ van de
monomeereenheid wordt bij voorkeur dusdanig gekozen,
dat de glasovergangstemperatuur van de sterk vertakte
polymeren volgens de uitvinding ligt tussen 50°C en
10 150°C, in het bijzonder tussen 50°C en 130°C. Bij
voorkeur is het aantal koolstofatomen in de groepen R³
t/m R⁸ gelegen tussen 2 en 8 koolstofatomen.

Het molgewicht van de sterk vertakte
polymeren volgens de uitvinding is in het algemeen
15 groter dan 10³ g/mol, bij voorkeur groter dan 1.500
g/mol en met de meeste voorkeur groter dan 2.000 g/mol.
Het molgewicht is in het algemeen kleiner dan 10⁶
g/mol, bij voorkeur kleiner dan 500.000 g/mol en met de
meeste voorkeur kleiner dan 300.000 g/mol. De sterk
20 vertakte polymeren volgens de uitvinding bezitten in
het algemeen een intrinsieke viscositeit [η] groter dan
0.01 dl/g, bij voorkeur groter dan 0.03 dl/g en met de
meeste voorkeur groter dan 0.05 dl/g. De intrinsieke
viscositeit van de sterk vertakte polymeren volgens de
25 uitvinding is in het algemeen kleiner dan 1 dl/g, bij
voorkeur kleiner dan 0,9 dl/g en met de meeste voorkeur
kleiner dan 0,6 dl/g. Het molgewicht en de intrinsieke
viscositeit wordt gemeten in hexafluoroisopropanol met
behulp van size-exclusion chromatografie (SEC) met
30 toepassing van een differentiële viscosimeter detektor
in combinatie met een UV-VIS en RI detektor.

De sterk vertakte polymeren volgens de
uitvinding kunnen homopolymeren of copolymeren zijn.
Copolymeren bevatten twee of meer monomeren voorgesteld
35 door de formules AQB en AQB_x, waarbij tenminste één
monomeer beschreven wordt door AQB_x. Hierbij hebben A,
Q, B en x de bovengenoemde betekenis. De copolymeren

volgens de uitvinding bevatten 5 - 99.9 mol% AQB_x-
monomeer en 0.01 - 95 mol% AQB-monomeer, bij voorkeur
10 - 99.9 mol% AQB_x-monomeer en 0.01 - 90 mol% AQB-
monomeer en met bijzondere voorkeur 20 - 99.9 mol%
5 AQB_x-monomeer en 0.01 - 80 mol% AQB-monomeer . Een
voorbeeld van een AQB-monomeer is amino-(C₂-
C₃₆)alkaanzuur.

Bij de bereiding van de sterk vertakte
polymeren volgens de uitvinding kan tevens een
10 verbinding worden toegepast die tenminste één
functionele groep B en géén functionele groep A bevat.
Hierdoor kan het molgewicht en de molgewichtsverdeling
van het polymeer gestuurd worden. Voor de definitie van
en de eisen welke gesteld worden aan de functionele
15 groep B wordt verwezen naar het voorafgaande.

De vertakingsgraad (of "degree of
branching" : DB) is voor een vertakt polymeer geheel
opgebouwd uit AQB₂-monomeren gedefinieerd als het
percentage eindgroepen plus vertakte groepen ten
20 opzichte van het totaal aantal ingebouwde monomeren
volgens de volgende formule :

$$DB = (V + T) / (V + T + L)$$

25 met V de vertakkingseenheden waarbij de functionele
groep A en beide functionele groepen B gereageerd
hebben, T de terminale eenheden waarbij de A-groep maar
geen van de B-groepen gereageerd heeft en L de lineaire
eenheden waarbij de A-groep en één van de B-groepen
30 gereageerd heeft. Uit de formule volgt dat voor
vertakte polymeren van multifunctionele monomeren AQB_x
de DB zich tussen 0 en 1 bevindt. Het percentage
vertakkingen is gelijk aan DB × 100.

De sterk vertakte polymeren van
35 multifunctionele monomeren AQB_x volgens de uitvinding
hebben een vertakingspercentage van tenminste 40%, bij
voorkeur tenminste 50%.

De sterk vertakte polymeren kunnen bereid

worden met de gebruikelijke werkwijzen voor de bereiding van lineaire polymeren uit monomeren met overeenkomstige reactieve groepen bijvoorbeeld door condensatiepolymerisatie in de smelt of in aanwezigheid
5 van een oplosmiddel. Een nadeel van polymerisatie in een oplosmiddel kan echter zijn dat het oplosmiddel weer verwijderd moet worden. De polymerisatie wordt dan ook bij voorkeur uitgevoerd in de smelt.

De werkwijze volgens de uitvinding kan
10 desgewenst uitgevoerd worden in aanwezigheid van een katalysator om de polymerisatiesnelheid te verhogen. Geschikte katalysatoren zijn bekend bij de vakman. Katalysatoren die gebruikt worden bij de bereiding van polyesters, polyesteramides of polyamides zijn
15 bijvoorbeeld Brønsted zuren en Lewis zuren. Voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn sulfonzuren, bijvoorbeeld methaansulfonzuur, p-tolueensulfonzuur, cobaltverbindingen, bijvoorbeeld cobalt(II)acetaat
titaniumverbindingen, bijvoorbeeld
20 titanium(IV)(ethoxide)₄, titanium(IV)(propoxide)₄, titanium(IV)(isopropoxide)₄, titanium(IV)(butoxide)₄ of titanium(IV)(2-ethylhexoxide)₄ en tinverbindingen, bijvoorbeeld dibutyltinoxide, dibutyltindiacetaat, dibutyltinbis(2-ethylhexanoaat), dibutyltindilauraat.
25 Het gehalte katalysator in het polymerisatiemengsel kan variëren van 0,01 mol% tot 10 mol% ten opzichte van de molaire hoeveelheid monomeer en ligt bij voorkeur tussen 0,2 en 5 mol%. Met de meeste voorkeur ligt het gehalte katalysator tussen 0,5 mol% en 2,5 mol %.

30 Polymerisatie van het multifunctioneel monomeer volgens de uitvinding wordt veelal uitgevoerd bij verhoogde temperatuur. De polymerisatietemperatuur ligt in het algemeen tussen 100°C en 300°C en mag niet zo hoog worden gekozen dat ontleding of degradatie van
35 het polymeer of monomeer of ongewenste verknoping optreedt. De polymerisatietemperatuur ligt bij voorkeur dan ook tussen 140°C en 280°C.

De polymerisatiedruk ligt in het algemeen tussen 10^{-6} MPa en 10^{-1} MPa, bij voorkeur tussen 10^{-5} MPa en 10^{-1} MPa.

Gedurende de polymerisatiereactie verandert
5 het polymerisatiemengsel van een dunne vloeistof in een visceuze pasta. Na afkoelen tot kamertemperatuur worden glasachtige materialen verkregen.

De sterk vertakte polymeren volgens de uitvinding kunnen verder gemodificeerd worden met
10 bijvoorbeeld alkyl-, aryl-, en/of vinyl-substituenten om bijvoorbeeld de oplosbaarheid in organische oplosmiddelen te verhogen, de compatibiliteit met andere polymeren te vergroten, de polymeren te kunnen vernetten, of de glasovergangstemperatuur te
15 veranderen. Voorbeelden van reagentia waarmee de sterk vertakte polymeren gemodificeerd kunnen worden zijn (C_1-C_{36}) -alkanolen, (C_1-C_{36}) -alkaanzuren, N-hydroxyethyl- (C_1-C_{36}) -alkanamides, (C_1-C_{36}) -alkaanzuurchlorides, (C_1-C_{36}) -alkylisocyanaten, (C_1-C_{36}) -
20 alkaanzuuresters, (C_1-C_{36}) -alkyleenoxiden, verbindingen met aromatische eenheden zoals bijvoorbeeld fenolen, verbindingen met onverzadigde eenheden zoals bijvoorbeeld acrylaten.

De polymerisatiereacties worden bij voorkeur
25 uitgevoerd in een batch-reactorvat, maar kunnen ook uitgevoerd worden in een continu of een semi-continu proces.

De bereiding van de monomeren volgens de uitvinding kan met een gebruikelijke werkwijze gebeuren
30 die toegepast wordt bij de bereiding van 1,3,5-gesubstitueerde triazine-derivaten door nucleofiele substitutie van cyanuurchloride waarvan de drie chlooratomen onderling verschillende reaktiviteit bezitten. Deze werkwijze is ondermeer beschreven door
35 Quirke, J.M.E. in '1,3,5-Triazines, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, p.482-485, Pergamon Press (1984)'. In de werkwijze volgens de uitvinding

kunnen de monomeren bereid worden door reactie van
cyanuurchloride met primaire amines H_2NR of secundaire
amines $HNRR'$, waarbij R en R' gekozen worden uit de
hiervoor genoemde R^3 t/m R^6 , in aanwezigheid van
5 natriumhydroxide. Als reactiemedium wordt een waterige
oplossing gebruikt. Het is daarbij van voordeel dat de
verschillende chlooratomen bij verschillende
temperaturen reaktief zijn waardoor de substituenten
gevarieerd kunnen worden. Door het reactiemengsel
10 tijdens de reactie niet stapsgewijs maar slechts
langzaam op te warmen kunnen problemen als voortijdige
hydrolytische afsplitsing van chlooratomen van
cyanuurchloride en vorming van cyanuurzuurderivaten
voorkomen worden.

15 Bij de synthese van monomeren zoals bedoeld
in de uitvinding waarbij één of meerdere van de
functionele groepen (A of B) een amine- of
alkylaminegroep is, wordt bij voorkeur een overmaat aan
 H_2NR of $HNRR'$ toegepast. Hierdoor wordt de vorming van
20 vertakte produkten, waarbij meerdere 1,3,5-triazine-
ringen middels één of meerdere diamino-(C_2-C_{36})-alkaan
bruggen met elkaar verbonden zijn, voorkomen.

De monomeren zoals bedoeld in de uitvinding
kunnen bijvoorbeeld worden gezuiverd door het bij
25 voorkeur waterige reactiemengsel aan te zuren tot pH 2-
6. Het monomeer slaat dan uit de oplossing neer en kan
worden afgefiltreerd. Indien de multifunctionele
monomeren wateroplosbaar zijn, is het mogelijk het
produkt te zuiveren door extractie van het metaalzout
30 van het monomeer. Bij voorkeur wordt als metaalion een
ion gekozen uit de groep van alkalimetalen, en is met
bijzondere voorkeur natrium. De extractie kan worden
uitgevoerd met diverse organische oplosmiddelen zoals
bijvoorbeeld tetrahydrofuraan of aceton. De
35 verontreinigingen worden geëxtraheerd. Het metaalzout
wordt vervolgens opgelost in water. De waterige
oplossing wordt dan aangezuurd met een oplossing van

een sterk zuur zoals bijvoorbeeld HCl of H₂SO₄. Het water wordt vervolgens afgedampt. Het gezuiverde monomeer wordt dan geëxtraheerd met een organisch oplosmiddel en het oplosmiddel wordt door verdamping
5 verwijderd.

De zuiverheid van voornoemde verbindingen kan gecontroleerd worden met ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁵N NMR, elementanalyse, capillaire elektroforese en eindgroepbepaling via bijvoorbeeld titratie. De
10 zuiverheid bedraagt doorgaans meer dan 95 gew%.

De sterk vertakte polymeren volgens de uitvinding kunnen bijvoorbeeld toegepast worden als multifunctionele crosslinkers in harsen en coatings, multifunctionele kern voor sterpolymeren,
15 compatibilizer in polymere blends, smeltsterkteverhogers, viscositeitsregelaars, bindmiddelen, kleefstoffen, oplosbaarheidsverhogers, kiemvormers t.b.v. kristallisatieprocessen, ionenwisselaars, complexvormers, dragers van
20 geneesmiddelen, katalysatoren, kleurstoffen, peroxides, en andere laagmoleculaire stoffen die zijn geadsorbeerd op het oppervlak danwel gedispergeerd in de polymeren, enz.

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

Voorbeeld 1 : Bereiding van 2,4-bis(ε-carboxy-n-pentylamino)-6-(4-amino-n-butylamino)-s-triazine

30 Aan een suspensie van 73,8g (0,4 mol) cyanuurchloride in 400 ml water/ijs werd bij 0°C in 1 h een oplossing van 104,9g (0,8 mol) 6-aminocapronzuur en 64 g (1,6 mol) NaOH in 700 ml water toegedruppeld. Het reaktiemengsel werd nog 1 h geroerd bij 0°C waarna nog
35 500 ml water werd toegevoegd. Daarna werd in 2 h opgewarmd tot 45°C bij welke temperatuur nogmaals 2 h geroerd werd. Het reaktiemengsel werd overgedaan in een

druppeltrechter en in 2 h toegedruppeld aan een mengsel van 350 g (3970 mmol) 1,4-diaminobutaan en 100 ml 4M NaOH dat geroerd werd bij 100°C. Nadat alles was toegevoegd werd nog 1 h geroerd bij 100°C waarna het
5 werd aangezuurd met verdund H₂SO₄ tot pH 4-5. De ontstane witte suspensie werd afgefilterd en verder gezuiverd door herkristallisatie uit water. Opbrengst: 160g (94%). Het smeltpunt van de verkregen verbinding was 140-145°C.

10

Voorbeeld 2 : Bereiding van 2,4-bis(ε-carboxy-n-pentylamino)-6-(6-amino-n-hexylamino)-s-triazine

Aan een suspensie van 73,8g (0,4 mol) cyanuurchloride in 600 ml water/ijs werd in 1,5 h tijd
15 een oplossing van 104,9g (0,8 mol) 6-aminocapronzuur en 64 g (1,6 mol) NaOH in 1000 ml water toegedruppeld. Het reaktiemengsel werd daarna nog 1h geroerd bij 0°C en vervolgens in 2 h opgewarmd tot 45°C waarna het mengsel nog 2h bij deze temperatuur geroerd werd. Het
20 mengsel werd overgedaan in een druppeltrechter en in 0,5 h tijd toegevoegd aan 464 g (4 mol) 1,6-diaminohexaan, dat onderwijl verwarmd werd van 50 °C tot 100°C. Tenslotte werd nog 2 h geroerd bij 100°C. Na afkoelen tot kamertemperatuur werd de lichte suspensie gefiltreerd en het filtraat aangezuurd met 37% HCl tot
25 pH 4-5. De ontstane witte suspensie werd afgefilterd en tweemaal geherkristalliseerd uit 1500 ml water. Opbrengst: 153g (84%). Smeltpunt 175-180°C.

30 Voorbeeld 3 : Bereiding van 2,4-bis(ε-carboxy-n-pentylamino)-6-(β-hydroxyethylamido-n-pentylamino)-s-triazine

Aan een suspensie van 36,9g (0,2 mol) cyanuurchloride in 320ml water/ijs werd bij 0-5°C de
35 helft van een oplossing van 52,5g (0,4 mol) 6-aminocapronzuur en 32 g (0,8 mol) NaOH in 200 ml water toegedruppeld (oplossing A). Het reaktiemengsel werd

gedurende 2 h geroerd bij 0°C en daarna opgewarmd tot 40°C. Vervolgens werd in 1h de tweede helft van oplossing A toegedruppeld waarna nog 2h werd geroerd bij 40-50°C. Het reaktiemengsel werd verwarmd tot 80°C
5 en vervolgens werd in vier porties in totaal 50 ml 4M NaOH en 34,85 g (0,2 mol) (2-hydroxyethyl)-6-aminohexaancarboxylamide in 150 ml water toegevoegd. Na toevoegen werd het reaktiemengsel nog 1,5h geroerd bij 100°C bij pH 10. Vervolgens werd het mengsel met 50%
10 H₂SO₄ op pH 3 gebracht en werd het ontstane neerslag afgefiltreerd. Het moederloog werd ingedampt en nogmaals gefiltreerd. De gecombineerde residu fracties werden geherkristalliseerd uit een mengsel van water en alcohol (40/60% vv). Smeltpunt:150-152°C.

15

Voorbeeld 4 : Bereiding van 2,4-bis(ε-carboxy-n-pentylamino)-6-(β-hydroxyethylamino)-s-triazine

Aan een suspensie van 36,9g (0,2mol) cyanuurchloride in 120 ml ijs/water werd bij 0-5°C een
20 oplossing van 52,5g (0,4mol) 6-aminocapronzuur en 33 g (0,83mol) NaOH in 300 ml water toegedruppeld. Het reaktiemengsel werd gedurende 1 h geroerd bij 0°C en daarna 2h bij 50°C. Vervolgens werd een oplossing van 18g (0,3 mol) ethanolamine en 8 g (0,2 mol) NaOH in 40
25 ml water toegedruppeld. Het reaktiemengsel werd 18h gerefluxed. Na koelen tot RT werd het mengsel gefiltreerd en aangezuurd met 10% H₂SO₄ oplossing tot pH=4. Het ontstane neerslag werd gefiltreerd, gewassen met water en ethanol en gedroogd tot 130g produkt, dat
30 na herkristalliseren uit 10% azijnzuur/water 60g (Opbrengst : 75%) 2,4-bis(ε-carboxy-n-pentylamino)-6-(β-hydroxyethylamino)-s-triazine opleverde. Smeltpunt 172-174°C.

35 Voorbeeld 5 : Bereiding van 2-(ε-carboxy-n-pentylamino)-4,6-bis-(β-hydroxyethylamino)-s-triazine

Een suspensie van 75 g (0,41 mol)

cyanuurchloride in 225 ml warme aceton werd langzaam
toegedruppeld aan 300 ml ijs/water. Hieraan werden in
10 minuten twee equivalenten, 49,5g (0,81 mol)
ethanolamine toegedruppeld waarbij de temperatuur van
5 het reaktiemengsel steeg van 8 tot 22°C. Vervolgens
werd in 5 uur tijd een oplossing van 33g (0,83 mol)
NaOH in 300 ml water toegedruppeld zodanig dat de pH
van het reaktiemengsel onder pH=7 bleef. Het
reaktiemengsel werd nog 16h geroerd bij
10 kamertemperatuur. Het precipitaat werd afgefilterd,
gewassen met water en geresuspendeerd in 600 ml water.
Daarna werd 48,6 g (0,37 mol) 6-aminocapronzuur
toegevoegd en werd het mengsel verwarmd tot 90°C. Een
oplossing van 33g (0,83 mol) NaOH in 300 ml water werd
15 druppelsgewijs in 1h toegevoegd. Het reaktiemengsel
werd 3h gerefluxed, afgekoeld tot kamertemperatuur en
gefiltreerd. Het filtraat werd aangezuurd met 300 ml 1M
H₂SO₄ tot pH=7 en daarna tot pH=3 met 120 ml 25% KHSO₄-
oplossing. Het water werd afgedampt en aan het residu
20 werd Na₂SO₄ toegevoegd. Het mengsel werd vervolgens
geextraheerd met aceton m.b.v. een soxhletextraktie.
Tenslotte werd het extract ingedampt waarbij 99g (74%)
van het gewenste produkt verkregen werd.

25 Voorbeeld 6 : Bereiding van polyamide uit 2,4-bis(ε-
carboxy-n-pentylamino)-6-(4-amino-n-butylamino)-s-
triazine

Een hoeveelheid van 30 g 2,4-bis(ε-carboxy-n-
pentylamino)-6-(4-amino-n-butylamino)-s-triazine werd
30 vijfmaal ontgast en belucht met N₂ en vervolgens
gedurende 8h verhit bij 175°C en 5 mbar vacuum in een
rotatieverdamer die m.b.v. een oliebad werd verhit.
Tijdens de polymerisatie kwam water vrij en veranderde
de aanvankelijk dunne smelt in een hoogvisceuze pasta.
35 Na afkoelen werd 28g lichtgeel glasachtig materiaal
verkregen met een T_g van 88°C. M_w=20000 g/mol, M_w/M_n=10,
[η]=0,15 dL/g (hexafluoroisopropanol, kamertemperatuur

KT)

Voorbeeld 7 : Bereiding van polyester uit 2-(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-4,6-bis-(β -hydroxyethylamino)-s-triazine

5 Een hoeveelheid van 12,5 g 2-(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-4,6-bis-(β -hydroxyethylamino)-s-triazine en 95 mg dibutyltinoxide werd vijfmaal ontgast en belucht met N_2 en vervolgens gedurende 8 h verhit bij 190°C en 5 mbar vacuum in bovengenoemde

10 rotatieverdamer. Tijdens de polymerisatie kwam water vrij en veranderde de dunne smelt in een hoogvisceuze pasta. Na afkoelen werd 10,5 g glasachtig geeloranje polymeer verkregen met een T_g van 103°C. $M_w=7200$ g/mol, $M_w/M_n=3,5$, $[\eta]=0,09$ dL/g (hexafluoroisopropanol, KT)

15

Voorbeeld 8 : Bereiding van polyesteramide uit 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(β -hydroxyethylamido-n-pentylamino)-s-triazine

20 Een hoeveelheid van 4,8 g 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(β -hydroxyethylamido-n-pentylamino)-s-triazine en 24 mg dibutyltinoxide werd ontgast en belucht met N_2 en vervolgens gedurende 7,5 h verhit bij 190°C en 2 mbar in bovengenoemde rotatieverdamer. Tijdens de polymerisatie kwam water vrij en veranderde

25 de dunne smelt in een hoogvisceuze pasta. Na afkoelen werd 4,7 g polymeer verkregen met een T_g van 61°C. $M_w=106000$ g/mol, $M_w/M_n=96$, $[\eta]=0,20$ dL/g (hexafluoroisopropanol, KT)

30 Voorbeeld 9 : Bereiding van copolyamide uit 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(4-amino-n-butylamino)-s-triazine en 6-aminocapronzuur

35 Een hoeveelheid van 2,6 g 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(4-amino-n-butylamino)-s-triazine en 2,4 g 6-aminocapronzuur werd vijfmaal ontgast en belucht met N_2 en vervolgens gedurende 6 h verhit bij 1-15 mbar in bovengenoemde rotatieverdamer. Tijdens de

polymerisatie kwam water vrij en veranderde de dunne smelt in een hoogvisceuze pasta. Na afkoelen werd 3,95 g glasachtig lichtgeel polymeer verkregen. $M_w=62000$ g/mol, $M_w/M_n=22$, $[\eta]=0,27$ dL/g (hexafluoroisopropanol, KT)

Voorbeeld 10 : Bereiding van polyester uit 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(β -hydroxyethylamino)-s-triazine

10 Een hoeveelheid van 5,02 g 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(β -hydroxyethylamino)-s-triazine en 50 mg methaansulfonzuur werd 6 h verhit bij 185°C en daarna nog 1,5 h nagecondenseerd bij 220°C. Het lichtbruine glasachtige polymeer werd gemalen en

15 toegevoegd aan een oplossing van thionylchloride in tetrahydrofuraan. Onder reflux ging het polymeer langzaam in oplossing, waarbij de eindstandige carboxylgroepen omgezet werden in zuurchloride groepen. De oplossing werd ingedampt en daarna opgelost in

20 absolute tetrahydrofuraan waaraan triethylamine was toegevoegd. Vervolgens werd druppelsgewijs een overmaat absolute ethanol toegevoegd. De polymeeroplossing werd geprecipiteerd in een THF/water mengsel en het polymeer werd gedroogd onder vacuum. $M_w=42000$ g/mol, $M_w/M_n=12$,

25 $[\eta]=0,08$ dL/g (hexafluoroisopropanol, KT)

Voorbeeld 11 : Bereiding van polyamide uit 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(6-amino-n-hexylamino)-s-triazine

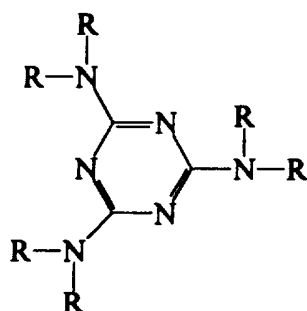
30 Een hoeveelheid van 65 g 2,4-bis(ϵ -carboxy-n-pentylamino)-6-(6-amino-n-hexylamino)-1,3,5-triazine werd tienmaal ontgast en belucht met N_2 en vervolgens gedurende 6h verhit bij 175°C en 1 bar in een rotatieverdamer die m.b.v. een oliebad werd verhit.

35 Vervolgens werd de druk verlaagd tot 1,5 mbar vacuum en werd nog 25h verhit. Tijdens polymerisatie kwam water vrij en veranderde de visceuze smelt in een taaie

pasta. Na afkoelen werd 62,5 g lichtgeel glasachtig
materiaal verkregen met een T_g van 79°C. $M_w = 139000$
g/mol, $M_w/M_n = 10$, $[\eta] = 0,44$ dl/g (
hexafluoroisopropanol, KT)

C O N C L U S I E S

1. Sterk vertakt polymeer bevattende chemisch
5 gebonden multifunctionele monomeereenheden met
structuur AQB_x , waarin A en B van elkaar
verschillende functionele groepen, Q een
organische rest en x een getal groter of gelijk
aan 2 voorstellen, met het kenmerk, dat het
10 polymeer een glasovergangstemperatuur van 40°C -
 300°C heeft en chemisch gebonden monomeereenheden
bevat volgens formule (I) :



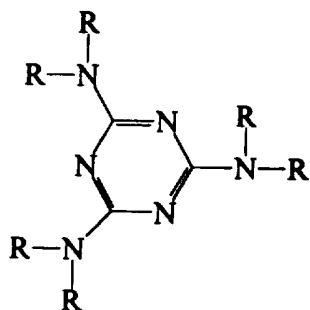
- 20 waarbij
elke monomeereenheid één A-groep en minstens twee
B-groepen bevat, waarbij B verschillend is van A,
25 onder gebruikelijke polymerisatiecondities B
reactief is t.o.v. A en A en B niet reactief zijn
t.o.v. zichzelf
en waarbij
30 één R-groep één A-groep bevat en één of meer
andere R-groep(en) één of meer B-groep(en)
bevat(ten),
A en B = $-\text{OR}^1$, $-\text{NHR}^1$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{CONHR}^1$, $-\text{CONH-Z-OR}^1$,
 $-\text{NCO}$ en/of $-\text{COR}^2$,
 $\text{R}^1 = -\text{H}$ of $-\text{Z}$,
 $\text{R}^2 =$ halogenide,
35 Z = een koolwaterstofgroep met 1-36 C-atomen.
2. Sterk vertakt polymeer volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat het polymeer tenminste 10 mol%

multifunctionele monomeer AQB_x bevat.

3. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat R gelijk is aan $R^3 - R^8$, waarbij
5 R^3 gelijk is aan $-X-A$,
 R^4 t/m R^8 gelijk zijn aan $-R^9$ en/of $-Y-B_n$,
 $R^9 = -H$ of $-Z$,
 $n = 1, 2$ of 3 ,
X en Y onafhankelijk van elkaar een
10 koolwaterstofgroep met 1-36 C-atomen; de twee
koolstofketens die gesubstitueerd zijn aan één en
hetzelfde stikstofatoom kunnen met het
stikstofatoom een heterocyclische groep vormen,
4. Sterk vertakt polymeer volgens conclusie 3, met
15 het kenmerk, dat n gelijk is aan 1.
5. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk dat, het polymeer een polyester, polyesteramide of polyamide is.
6. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies
20 1-5, met het kenmerk, dat het polymeer een
glasovergangstemperatuur heeft tussen 50°C en
 130°C .
7. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 3-6, met het kenmerk, dat het aantal
25 koolstofatomen in de groepen R^3 t/m R^8 gelegen is
tussen 2 en 8 koolstofatomen.
8. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 3-7, met het kenmerk, dat R^4 , R^6 en R^8 gelijk zijn aan $-H$.
- 30 9. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 3-8, met het kenmerk, dat R^3 een COOH-groep bevat en R^5 en R^7 elk tenminste één OH-, NH_2 -, of CONH-X-OH-groep bevat.
- 35 10. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 3-8, met het kenmerk, dat R^5 en R^7 elk tenminste één COOH-groep bevat en R^3 een OH-, NH_2 -, of CONH-X-OH-groep bevat.

11. Sterk vertakt copolymeer volgens één der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat het copolymeer 0.01 - 95 mol% AQB-monomeereenheden en 5 - 99.9 mol% AQB_x-monomeereenheden bevat.
- 5 12. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat het polymeer tevens een verbinding bevat met tenminste één functionele groep B en zonder functionele groep A.
13. Sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 10 1-13, met het kenmerk, dat het polymeer een vertakkingsgraad heeft van tenminste 40%.
14. Werkwijze voor de bereiding van sterk vertakt polymeer volgens één der conclusies 1-13, met het kenmerk, dat het monomeer wordt gepolymeriseerd in 15 de smelt bij een temperatuur tussen 140-280°C desgewenst in aanwezigheid van een katalysator.
15. Multifunctioneel 1,3,5-triazine-derivaat met formule (I) :

20



(I)

25

- met het kenmerk, dat het multifunctioneel 1,3,5-triazinederivaat één A-groep en minstens twee B-groepen bevat, waarbij B verschillend is van A, onder gebruikelijke polymerisatiecondities B reactief is t.o.v. A en A en B niet reactief zijn t.o.v. zichzelf, en waarbij
- 35 één R-groep één A-groep bevat en één of meer andere R-groep(en) één of meer B-groep(en) bevat(ten),

A en B = $-OR^1$, $-NHR^1$, $-COOR^1$, $-CONHR^1$, $-CONH-Z-OR^1$,
 $-NCO$ en/of $-COR^2$,

R^1 = $-H$ of $-Z$,

R^2 = halogenide,

5 Z = een koolwaterstofgroep met 1-36 C-atomen.

16. Multifunctioneel 1,3,5-triazine-derivaat volgens
conclusie 15, met het kenmerk, dat $R = R^3$ t/m R^6 ,
waarbij

R^3 gelijk is aan $-X-A$,

10 R^4 t/m R^6 gelijk zijn aan $-R^9$ en/of $-Y-B_n$,

$n = 1, 2$ of 3 ,

$R^9 = -H$ of $-Z$

X en Y onafhankelijk van elkaar een

koolwaterstofgroep met 1-36 C-atomen; de twee

15 koolstofketens die gesubstitueerd zijn aan één en
hetzelfde stikstofatoom kunnen met het

stikstofatoom een heterocyclische groep vormen,

17. Multifunctioneel 1,3,5-triazine-derivaat volgens
conclusie 16, met het kenmerk, dat n gelijk is aan
20 1.

18. Werkwijze voor de bereiding van een
multifunctioneel 1,3,5-triazinederivaat volgens
één der conclusies 15-17 door reactie van

cyanuurchloride met primaire amines H_2NR of

25 secundaire amines $HNRR'$ in aanwezigheid van

natriumhydroxide in een waterige oplossing, met

het kenmerk, dat R en R' gekozen worden uit R^3 t/m
 R^6 .

19. Toepassing van een sterk vertakt polymeer volgens
30 één der conclusies 1-14 als multifunctionele
crosslinkers in harsen en coatings, multi-
functionele kern voor sterpolymeren,

compatibilizer in polymere blends, smeltsterkte-
verhogers, viscositeitsregelaars, bindmiddelen,

35 kleefstoffen, oplosbaarheidsverhogers,

kiemvormers t.b.v. kristallisatieprocessen,

ionenwisselaars, complexvormers, dragers van

geneesmiddelen, katalysatoren, kleurstoffen, peroxides, en andere laagmoleculaire stoffen die zijn geadsorbeerd op het oppervlak danwel gedispergeerd in de polymeren.

- 5 20. Sterk vertakt polymeer, multifunctioneel 1,3,5-triazinederivaat en werkwijze zoals beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 8426BE
Belgische nationale aanvraag nr. 9600054	Datum van indiening 19 januari 1996
	Ingeroepen voorrangdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 26880 BE
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale octrooi-classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Int.Cl.6: C 08 G 69/04, C 08 G 69/08, C 08 G 69/48, C 08 G 69/44, C 08 G 63/06, C 08 G 63/685	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 08 G
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9600054

<p>A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP IPC 6 C08G69/04 C08G69/08 C08G69/48 C08G69/44 C08G63/06 C08G63/685</p>		
<p>Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.</p>		
<p>B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</p>		
<p>Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen) IPC 6 C08G</p>		
<p>Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen</p>		
<p>Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)</p>		
<p>C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN</p>		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>WO,A,92 08749 (CORNELL RES FOUNDATION INC) 29 Mei 1992 in de aanvraag genoemd -----</p>	
<p><input type="checkbox"/> Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. <input checked="" type="checkbox"/> Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage</p>		
<p>* Speciale categorieën van aangehaalde documenten</p> <p>"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang</p> <p>"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna</p> <p>"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven</p> <p>"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel</p> <p>"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie</p>		
<p>Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid</p> <p>1 Oktober 1996</p>		<p>Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type</p>
<p>Naam en adres van de instantie</p> <p>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</p>		<p>De bevoegde ambtenaar</p> <p>Leroy, A</p>

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9600054

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9208749	29-05-92	CA-A- 2096144	20-05-92
		EP-A- 0558556	08-09-93
		JP-T- 6502442	17-03-94
		US-A- 5514764	07-05-96
