

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1009841

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1009841

51 Int.Cl.⁷

C08F8/04, B01J21/02, C08C19/02

22 Ingediend: 11.08.1998

41 Ingeschreven:
15.02.2000

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

47 Dagtekening:
15.02.2000

72 Uitvinder(s):
Johannus Wilhelmus Belt te Geleen
Jacobus Adriaan Antonius Vermeulen te Geleen
Mike Köstermann te Nieuw-Bergen

45 Uitgegeven:
03.04.2000 I.E. 2000/04

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

54 Werkwijze voor de hydrogenering van koolstof-koolstof dubbele bindingen van een onverzadigd polymeer.

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de hydrogenering van koolstof-koolstof dubbele bindingen van een onverzadigd polymeer door aan het onverzadigde polymeer toe te voegen (1) een reducerende stof gekozen uit de groep bevattende hydrazine, (2) een oxyderende verbinding en (3) een katalysator bevattende een element uit groep 13 van het Periodiek Systeem der Elementen.

NL C 1009841

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

WERKWIJZE VOOR DE HYDROGENERING VAN KOOLSTOF-KOOLSTOF

5 DUBBELE BINDINGEN VAN EEN ONVERZADIGD POLYMEER

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de hydrogenering van koolstof-koolstof dubbele bindingen van een onverzadigd polymeer door aan
10 het onverzadigde polymeer toe te voegen (1) een reducerende stof gekozen uit de groep bevattende hydrazine, (2) een oxyderende verbinding en (3) een katalysator.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit
15 Amerikaans octrooi US 4,452,950. Aldaar wordt beschreven dat de reductie van koolstof-koolstof-dubbele bindingen van een onverzadigd polymeer, waarbij het polymeer in latex vorm is gebracht, wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een metaalion initiator.
20 De metaalion initiator is een metaalverbinding die reageert met hydrazine en door het hydrazine wordt gereduceerd tot een lagere valentietoestand. Voorbeelden van geschikte metaalion initiators zijn Cu en Fe sulfaten. Na toevoegen van alle reactiestoffen
25 wordt vervolgens het mengsel opgewarmd tot reflux temperatuur van het reactiemengsel.

Nadeel van deze werkwijze is, dat al vroeg tijdens het hydrogeneringsproces vernetten van het polymeer (in de latex) optreedt en dat in het polymeer
30 na opwerken zware metalen achter blijven.

De onderhavige uitvinding heeft tot doel deze nadelen op te heffen.

De uitvinding verschaft daartoe een werkwijze waarbij de katalysator een element uit groep
35 13 van het Periodiek Systeem der Elementen bevat.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding heeft verder nog het voordeel, dat de reducerende stof en oxyderende verbinding ten opzichte
5 van de te reduceren dubbele bindingen van het onverzadigde polymeer in equimolaire hoeveelheden tot maximaal een lichte overmaat aanwezig zijn.

Tevens wordt de reactie zo goed gekatalyseerd, dat een verhittingsstap achterwege kan
10 blijven, waardoor het hydrogeneringsproces sterk vereenvoudigd is geworden.

Het vernetten van de latex tijdens het hydrogeneringsproces, zoals beschreven in Amerikaans octrooi US 4,452,950 staat vermeld in US 5,039,737 en
15 US 5,442,009. In deze beide octrooien wordt een werkwijze beschreven om middels een nabehandeling met ozon de gelstructuren weer open te breken.

Uit het octrooischrift WO 91/06579 is bekend om in afwezigheid van een katalysator een
20 hydrogenering uit te voeren. In dit proces wordt echter een hoge molaire ratio van hydrazine tot onverzadigd polymeer gebruikt om een niet-vernet polymeer te verkrijgen. De overmaat hydrazine moet vervolgens worden opgewerkt en vernietigd, hetgeen economisch
25 gezien kostbaar en milieutechnische gezien onacceptabel is.

De onverzadigde polymeren die gehydrogeneerd kunnen worden middels de werkwijze van de onderhavige uitvinding zijn samengesteld uit 5-100
30 gewichts% van een geconjugeerde dieen-monomeer-eenheid en 95-0 gew% van een vinyl-onverzadigde monomeer-eenheid. Specifieke voorbeelden van geconjugeerde dieen-monomeer-eenheden zijn 1,3-butadien, 2,3-dimethylbutadien, isopreen en 1,3-pentadien.
35 Specifieke voorbeelden van vinyl-onverzadigde monomeer-eenheden zijn nitrillen (zoals acrylonitril en

methacrylonitril), vinylaromatische koolwaterstoffen (zoals styreen, (o-, m-, p-) alkylstyrenen en divinylbenzeen), dialkenylaromaten (zoals diisopropenylbenzeen), onverzadigde carboxyzuren en esters daarvan, (zoals acrylzuur, methacrylzuur, crotonzuur, itaconzuur, maleinezuur, methylacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, 2-ethylhexylacrylaat en methylmethacrylaat), vinylpyridine en vinylesters (zoals vinylacetaat).

10 De onverzadigde polymeren kunnen worden bereid op verschillende wijzen, zoals via emulsie-polymerisatie, oplospolymerisatie en massapolymerisatie.

Specifieke voorbeelden van geschikte
15 onverzadigde polymeren zijn polybutadieen, polyisopreen, styreen-butadieen copolymeren (SBR), acrylonitril-butadieen copolymeren (NBR), natuurrubber, butadieen-isopreenrubber en terpolymeren van butadieen, acrylonitril en butylacrylaat of acrylzuur.

20 Kenmerkend voor de onverzadigde polymeren die worden gehydrogeneerd middels de werkwijze van de onderhavige uitvinding is dat ze in de hoofdketen koolstof-koolstof dubbele bindingen bevatten, die de thermische en fotochemische stabiliteit van het
25 polymeer nadelig beïnvloeden.

De onverzadigde polymeren zijn bijvoorkeur aanwezig in latexvorm tijdens de hydrogenering. De latexvorm is een waterige emulsie van polymeer, waarbij allerlei toeslagstoffen aanwezig kunnen zijn zoals zeep
30 en stabilisatoren. Een beschrijving van de latexvorm die geschikt is voor de hydrogenering van onverzadigde polymeren volgens de werkwijze van de uitvinding staat beschreven in US 5,442,009.

De latex-vorm van het onverzadigde polymeer
35 kan als zodanig worden gehydrogeneerd. Het

polymeergehalte van de latex ligt in het gebied van 1 tot 70 gewichts%, bijvoorkeur tussen 5 en 40 gew%.

De reducerende stof is gekozen uit de groep bevattende hydrazines en hydrazine vrijmakende
5 verbindingen zoals hydrazine hydraten, hydrazine acetaat, hydrazine sulfaat en hydrazine hydrochloride. Bijvoorkeur wordt gebruik gemaakt van hydrazine en hydrazine hydraat wanneer de hydrogenering van het onverzadigde polymeer in latex wordt uitgevoerd.
10 Alternatieve hydrazine bronnen kunnen worden gebruikt wanneer in oplossing of in de smelt wordt gehydrogeneerd en wanneer de latex stabiel blijft. Latices die bijvoorbeeld gevormd zijn uit niet-ionische zepen kunnen worden gebruikt in combinatie met
15 hydrazine, hydrazine hydraat, hydrazine hydrochloride en hydrazine sulfaat.

De hydrazine, die zorgdraagt voor de reductie van de koolstof-koolstof dubbele bindingen is bijvoorkeur aanwezig ten opzichte van die koolstof-
20 koolstof dubbele bindingen in een molaire verhouding van 0.1:1 tot 100:1. Bijvoorkeur is deze verhouding gelegen tussen 0.8:1 en 5:1, met de meeste voorkeur tussen 0.9:1 en 2:1.

Oxyderende verbindingen die geschikt zijn
25 voor de werkwijze van de uitvinding zijn lucht, zuurstof, ozon, peroxides, hydroperoxides, jood, jodaten, hypochloriet en soortgelijke verbindingen. Bijzonder geschikte oxyderende verbindingen worden gekozen uit de groep bevattende peroxides en
30 hydroperoxides. Met de meeste voorkeur wordt gebruik gemaakt van waterstofperoxyde.

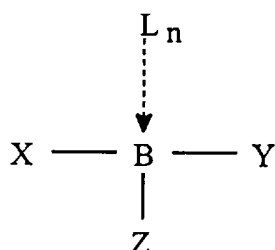
De oxyderende verbinding is aanwezig ten opzichte van de koolstof-koolstof dubbele bindingen in een molaire verhouding 0.1:1 tot 100:1. Bijvoorkeur is
35 deze verhouding gelegen tussen 0.8:1 en 5:1, met de

meeste voorkeur tussen 0.9:1 en 2:1.

De katalysator bevat een element uit groep
13 van het Periodiek Systeem der Elementen, zoals
gepubliceerd op de binnenzijde van het kapt van het
5 Handbook of Chemistry and Physics 67th edition 1986-
1987, volgens de nieuwe IUPAC notatie.

Met voorkeur bevat de katalysator Borium
(B). Voorbeelden van geschikte B-bevattende
katalysatoren zijn verbindingen met de algemene formule

10



waarbij X, Y en Z onafhankelijk van elkaar gekozen
worden uit de groep bevattende R, OR, OOR, NR₂, SR, PR₂,
15 OC(=O)R en halogeenatomen, waarbij R een H atoom is of
een alkyl, aryl, of cycloalkyl groep met 1-20 koolstof
atomen, of een koolwaterstofgroep met 1-20 C-atomen
bevattende een heteroatoom uit de groepen 14, 15, 16 en
17 van het Periodiek Systeem der Elementen;
20 L is een electrondonerend ligand, zoals water, een
amine, pyridine, bipyridine, triazine, pyrrool-,
imidazool-, pyrazool-, pyrimidine en pyrazine-
verbindingen, een ester, ether, een furaan,
tetrahydrofuraan, pyranen, dioxaan, fosfine, fosfide,
25 fosfaat, of een thioverbinding;
n = 0 of 1.

Met voorkeur is de katalysator gekozen uit de groep
bevattende boraten, peroxyboraten en boorzuur (H₃BO₃).

30 Met de meeste voorkeur is de katalysator boorzuur.

De katalysator van de onderhavige

uitvinding kan worden gecombineerd met de oxyderende
verbinding, zodat minder of geen oxyderende verbinding
in aparte vorm hoeft te worden toegevoegd. Een
voorbeeld van een katalysator die tevens een oxyderende
5 werking heeft is een peroxyboraat.

De molaire verhouding van de katalysator
tot de koolstof-koolstof dubbele bindingen van het
onverzadigde polymeer ligt tussen 1: 1000 en 10:1.
Bijvoorkeur ligt de verhouding tussen 1: 50 en 1:2.

10 De volgorde van toevoegen van de
verbindingen voor de hydrogeneringsreactie kan in
beginsel willekeurig zijn. Bijvoorkeur wordt echter de
oxyderende verbinding het laatste toegevoegd, en wel
zodanig, dat de concentratie van de oxyderende
15 verbinding ten tijde van de hydrogeneringsreactie laag
blijft.

De hydrogenering kan zowel batchgewijs, als
continu worden uitgevoerd. Gesloten of geopende vaten
kunnen worden toegepast.

20 De hydrogeneringsgraad is het percentage
koolstof-koolstof dubbele bindingen dat na de
hydrogeneringsreactie verzadigd is ten opzichte van de
uitgangshoeveelheid dubbele bindingen. De werkwijze van
de onderhavige uitvinding verschaft polymeren die in de
25 regel een hydrogeneringsgraad groter dan 60% heeft. Bij
voorkeur is de hydrogeneringsgraad groter dan 80%. De
werkwijze is bij uitstek geschikt om polymeren te
bereiden met een hydrogeneringsgraad groter dan 90%.

De hydrogenerings-reactietemperatuur ligt
30 tussen 0° en 250 °C. Bijvoorkeur ligt de temperatuur
tussen 20° en 150 °C. Bijzondere voorkeur geniet een
reactietemperatuur van 30° tot 80 °C.

Tijdens de hydrogenering in een latex kan
een weinig oplosmiddel voor het onverzadigde polymeer
35 aanwezig zijn. De hoeveelheid oplosmiddel kan dan

variëren tussen 0 en 20 gew% (oplosmiddel relatief ten opzichte van polymeer).

De duur van de hydrogenering ligt gewoonlijk tussen 1 minuut en 24 uur. Bijvoorkeur ligt
5 de hydrogeneringstijd tussen 1 uur en 12 uur.

De werkwijze zal hierna volgend worden uitgewerkt aan de hand van een aantal voorbeelden, zonder hiertoe echter beperkt te zijn.

10 De hydrogeneringsgraad is in vrijwel alle gevallen bepaald met behulp van ^1H -NMR op een Bruker 200 MHz-apparaat. De meting werd uitgevoerd aan geprecipiteerd polymeer, dat werd opgelost in gedeutereerd chloroform. De hydrogeneringsgraad werd
15 berekend uit de intergraalverhouding van de olefinische protonen, die liggen tussen 5,2 - 5,6 ppm, en het proton naast de nitrilgroep, gelegen tussen 2,35 - 2,65 ppm.

In enkele gevallen (daar waar expliciet
20 aangegeven) is de hydrogeneringsgraad bepaald door middel van Raman-spectroscopy (op een Spectrum 2000 NIR FT-Raman instrument).

In het Raman-spectrum zijn tussen 1600 en 1700 cm^{-1} de C=C rek-vibraties van zowel de vinyl, cis en trans
25 bindingen te zien. De C $\equiv$ N rek-vibratie is te zien bij 2240 cm^{-1} . De verhouding van de piekhoogte tussen de C=C rek en de C $\equiv$ N rek ten opzichte van de blanco is gebruikt om de hydrogeneringsgraad te berekenen, hierbij is de aanname gedaan dat de rek-vibratie van de
30 nitrilgroep niet significant veranderd door de hydrogenering van het onverzadigde polymeer.

Voorbeeld I

In een 250 ml glazen driehalskolf voorzien
35 van glazen bovenroerder, koeler en slangenpomp werd aan

- 25 g latex, Nysin® 33/3 (een co-polymeer van 67% butadieen met 33% acrylonitril) met 25 %
polymeergehalte, die in totaal 77.5 mmol koolstof-
koolstof dubbele bindingen bevat, een oplossing van
5 0.68 g H_3BO_3 (11 mmol) en 6.31 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (hydrazine monohydraat, 126 mmol) in 5.5 g water toegevoegd.
Enkele druppels siliconen olie werden toegevoegd als antischuim middel.
De latex werd verwarmd tot 40°C en enkele minuten
10 geroerd. Onder roeren werd in 6 uur 13.30 g 30 %ige oplossing H_2O_2 in water (117 mmol) toegedruppeld met de slangenpomp. Na hydrogenering werd de 5 gram latex in 50 gram isopropanol uitgegoten. Het polymeer loste volledig op (visueel geen geldelen) in chloroform. De
15 hydrogenerings graad bepaald met ^1H -NMR was 96 %.

Voorbeeld II

- Voorbeeld I werd herhaald, met dit
verschil, dat de hoeveelheid hydrazine werd gevarieerd
20 zoals aangegeven in tabel 1. De H_2O_2 werd in een equimolaire hoeveelheid ten opzichte van hydrazine toegedruppeld.
Alle monsters losten volledig op (visueel geen geldelen) in chloroform.

25

ex.	Hydrazine monohydrate (gram)	equivalenten $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ t.o.v. $\text{C}=\text{C}$	Hydrogenerings graad (%)
II.1	3,1	0.8	70
II.2	3,9	1.0	85
II.3	4,3	1.1	89
II.4	4,7	1.2	93
I	6,31	1.6	96

tabel 1. Hydrogeneringsgraad als functie van de hoeveelheid hydrazine.

Voorbeeld III

- Voorbeeld I werd herhaald, met dit verschil
5 dat de H_2O_2 werd toegevoegd in 12 uur, bij twee
verschillende hoeveelheden hydrazine. Alle monsters
lostten volledig op (visueel geen geldelen) in
chloroform.

ex.	hydrazine monohydraat (gram)	equivalenten $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ t.o.v. $\text{C}=\text{C}$	tijd (uur)	Hydrogenerings graad (%)
III.1	3.9	1.0	12	87
III.2	4.7	1.2	12	97

- 10 tabel 2. Hydrogeneringsgraad bij een reaktietijd van 12
uur en variabele hydrazine hoeveelheid.

Voorbeeld IV

- Voorbeeld I werd herhaald, met dit verschil
15 dat 4.68 gram $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hydrazine monohydraat) werd
toegevoegd en de reactie bij verschillende temperaturen
werd uitgevoerd. Alle monsters losten volledig op
(visueel geen geldelen) in chloroform.

ex.	Temperatuur (°C)	Hydrogenerings graad (%)
IV.1	40	93
IV.2	60	90
IV.3	80	90

- 20 tabel 3. Hydrogeneringsgraad als functie van de
temperatuur.

Voorbeeld V

- Voorbeeld I werd herhaald, met dit verschil
25 dat de hoeveelheid boorzuur werd gevarieerd.

Alle monsters losten volledig op (visueel geen geldelen) in chloroform.

ex.	Boorzuur (gram)	Hydrogeneringsgraad (%)
V.1	0	60
V.2	0.17	80
V.3	0.34	85
V.4	0.51	96
V.5	0.68	96
V.6	0.85	93

tabel 4. Hydrogeneringsgraad als functie van de

5 concentratie boorzuur.

Vergelijkend voorbeeld A

In een 250 ml glazen driehalskolf voorzien van glazen bovenroerder, koeler en slangenpomp werd aan
10 25 g latex, Nysin 33/3 met 25 % polymeergehalte, een in " tabel 1 aangegeven hoeveelheid $N_2H_4 \cdot 1H_2O$ (hydrazine monohydraat) opgelost in 5.5 gram water toegevoegd. Enkele druppels siliconen olie werden toegevoegd als antischuim middel.

15 De hydrogeneringsreactie werd verder uitgevoerd als in voorbeeld I, waarbij een aan hydrazine equimolaire hoeveelheid H_2O_2 in een 30 %ige oplossing van H_2O_2 in water toegedruppeld met de slangenpomp.

Alle monsters losten volledig op (visueel geen
20 geldelen) in chloroform.

verg vb.	Hydrazine monohydrate (gram)	equivalenten $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ t.o.v. $\text{C}=\text{C}$	Hydrogenerings graad (%)
A.1	3.9	1.0	55
A.2	5.9	1.5	67
A.3	7.6	2.0	80
A.4	9.8	2.5	94

tabel 5. Hydrogeneringsgraad als functie van de benodigde hoeveelheid hydrazine in afwezigheid van boorzuur.

5

Vergelijkend voorbeeld B

In een 250 ml glazen driehalskolf voorzien van glazen bovenroerder, koeler en slangenpomp werd aan 25 g latex, Nysin 33/3 met 25 % polymeergehalte, 4.3 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hydrazine monohydraat, 1.1 equivalent ten opzichte van $\text{C}=\text{C}$) toegevoegd, gevolgd door 0.0018 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 5 gram water. Enkele druppels siliconen olie werden toegevoegd als antischuim middel.

De latex werd verwarmd tot 40°C en enkele minuten geroerd. Onder roeren werd in 6 uur 10 g 30 %ige oplossing H_2O_2 in water toegedruppeld met de slangenpomp. Tijdens de hydrogenering werden monsters genomen van 1 gram latex die geprecipiteerd werden in 10 gram isopropanol. De oplosbaarheid van het polymeer werd direct in chloroform visueel gemeten.

ex.	Toegevoegd H_2O_2 (%)	Hydrogenerings graad (%) ^{x2}	Oplosbaarheid
B.1	13	14	oplosbaar
B.2	33	28	oplosbaar
B.3	47	-	vernet
B.4	100	71	vernet

tabel 6. Oplosbaarheid als functie van toegevoegd H_2O_2 en hydrogeneringsgraad.

Het polymeer van experimenten B.3 en B.4 werden
5 onderworpen aan een soxlett extractie met chloroform
waarmee het gelgehalte werd bepaald. Het monster van
experiment B.3 bevatte 70% gel en het monster van
experiment B.4 meer dan 90%. De hydrogeneringsgraad van
het monster in experiment B.4 werd met raman-
10 spectrometrie bepaald.

Vergelijkend voorbeeld C

In een 250 ml glazen driehalskolf voorzien
van glazen bovenroerder, koeler en slangenpomp werd aan
15 25 g latex, Nysin 33/3 met 25 % polymeergehalte, 5.8 g
 $N_2H_4 \cdot 1H_2O$ (hydrazine monohydraat, 1.5 equivalent ten
opzichte van $C=C$) toegevoegd gevolgd door een in tabel
7 aangegeven hoeveelheid $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 5 gram water.
De latex werd verwarmd tot $50^\circ C$ en enkele minuten
20 geroerd. Onder roeren werd in 6 uur 13.1 g 30 %ige
oplossing H_2O_2 in water toegedruppeld met de
slangenpomp. Na de hydrogenering werden monsters
genomen van 1 gram latex die geprecipiteerd werden in
10 gram isopropanol. De oplosbaarheid van het polymeer
25 werd direct in chloroform visueel gemeten (zie tabel
7).

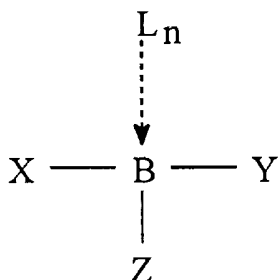
Verg vb.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (gram)	Hydrogenerings graad (%) ^{x1}	Oplosbaarheid
C.1	0.0009	80	vernet
C.2	0.0019	89	vernet
C.3	0.0095	55	vernet
C.4	0.017	32	vernet

tabel 7. Oplosbaarheid als functie van de hydroge-
neringsgraad.

Het polymeer van alle experimenten werd onderworpen aan een soxlett extractie met chloroform. Het gelgehalte bleek in alle gevallen > 60% te zijn. De
5 hydrogeneringsgraad van de monsters in vergelijkend voorbeeld C werd met raman-spectrometrie bepaald.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de hydrogenering van koolstof-
5 koolstof dubbele bindingen van een onverzadigd
polymeer door aan het onverzadigde polymeer toe
te voegen (1) een reducerende stof gekozen uit de
groep bevattende hydrazine, (2) een oxyderende
verbinding en (3) een katalysator, met het
10 kenmerk dat de katalysator een element uit groep
13 van het Periodiek Systeem der Elementen bevat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de katalysator een verbinding is die Borium
bevat.
- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk,
dat de katalysator een verbinding is met de
algemene formule



- 20 waarbij X, Y en Z onafhankelijk van elkaar
gekozen worden uit de groep bevattende R, OR,
OOR, NR₂, SR, PR₂, OC(=O)R en halogeenatomen,
waarbij R een H atoom is of een alkyl, aryl, of
cycloalkyl groep met 1-20 koolstof atomen, of een
25 koolwaterstofgroep met 1-20 C-atomen bevattende
een heteroatoom uit de groepen 14, 15, 16 en 17
van het Periodiek Systeem der Elementen;
L is een electrondonerend ligand;
n = 0 of 1.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de katalysator H_3BO_3 is.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de molaire ratio reducerende stof/dubbele bindingen ligt tussen 0.9/1 en 2/1.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de molaire ratio oxyderende verbinding/ dubbele bindingen ligt tussen 0.9/1 en 2/1.
- 10 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6 met het kenmerk, dat de oxyderende verbinding als laatste verbinding aan het reactiemengsel wordt toegevoegd.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7 met het kenmerk, dat het onverzadigde polymeer in latexvorm aanwezig is.
- 15 9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de reducerende stof is gekozen uit de groep bestaand uit hydrazine en hydrazine hydraten.
- 20 10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9 , met het kenmerk, dat de oxyderende stof waterstofperoxyde is.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9590NL						
Nederlandse aanvraag nr. 1009841	Indieningsdatum 11 augustus 1998						
	Ingeroepen voorrangsdatum						
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 31666 NL						
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 08 F 8/04, C 08 C 19/02							
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">Onderzochte minimum documentatie</th> </tr> <tr> <th style="width: 30%;">Classificatiesysteem</th> <th>Classificatiesymbolen</th> </tr> <tr> <td style="height: 100px; vertical-align: top;">Int. Cl.⁶</td> <td style="vertical-align: top;">C 08 F, C 08 C</td> </tr> </table>		Onderzochte minimum documentatie		Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen	Int. Cl. ⁶	C 08 F, C 08 C
Onderzochte minimum documentatie							
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen						
Int. Cl. ⁶	C 08 F, C 08 C						
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen 							
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)							
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)							

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1009841

A CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08F8/04 C08C19/02

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C08F C08C

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

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

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	US 4 452 950 A (L. G. WIDEMAN) 5 Juni 1984 in de aanvraag genoemd zie kolom 3, regel 27 - kolom 4, regel 9; conclusies 1-15 ---	1-10
Y	EP 0 801 079 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 15 Oktober 1997 zie bladzijde 3, regel 52 - bladzijde 4, regel 26; conclusies 1-14 ---	1-10
Y	DE 35 20 103 A (BASF AG) 11 December 1986 zie bladzijde 3, regel 32 - bladzijde 4, regel 28; conclusies 1,2; voorbeelden 1-4 ---	1-10
Y	US 5 314 967 A (W. L. HERGENROTHER) 24 Mei 1994 zie conclusies 1-10 ---	1-10
	--- -/--	

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

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

*** Speciale categorieën van aangehaalde documenten**

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

9 April 1999

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

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

De bevoegde ambtenaar

Permentier, W

C (Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel metaanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	T. YOSOMIYA: "METALLIZATION OF POLYACRYLONITRILE BY REDUCTION OF POLYMER-INCORPORATED METAL IONS." ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE: APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, deel 197, nr. 3400, Mei 1992, bladzijden 49-58, XP000274695 BASEL, CH zie bladzijde 49 - bladzijde 58 ---	1
A	US 4 221 872 A (J. LYDIATE) 9 September 1980 zie kolom 2, regel 57 - kolom 3, regel 2; conclusies 1-18 ---	1
A	D. K. PARKER: "A NEW PROCESS FOR THE PREPARATION OF HIGHLY SATURATED NITRILE RUBBER IN LATEX FORM." RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, deel 65, nr. 1, Maart 1992, bladzijden 245-258, XP000271010 OHIO, US zie bladzijde 245 - bladzijde 258 ---	1
A	WO 91 06579 A (OLIN CORPORATION) 16 Mei 1991 in de aanvraag genoemd zie bladzijde 3, regel 22 - bladzijde 5, regel 9; conclusies 1-7 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 106 (C-062), 10 Juli 1981 & JP 56 045907 A (NIPPON PEROXIDE CO., LTD.), 25 April 1981 zie samenvatting -----	1

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1009841

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4452950	A	05-06-1984	AU 559579 B	12-03-1987
			AU 2477584 A	30-08-1984
			BR 8400562 A	25-09-1984
			CA 1216598 A	13-01-1987
			EP 0117221 A	29-08-1984
			JP 1761774 C	28-05-1993
			JP 4041161 B	07-07-1992
			JP 59161415 A	12-09-1984

EP 801079	A	15-10-1997	JP 10036421 A	10-02-1998
			US 5814709 A	29-09-1998

DE 3520103	A	11-12-1986	GEEN	

US 5314967	A	24-05-1994	US 5367034 A	22-11-1994

US 4221872	A	09-09-1980	AU 523753 B	12-08-1982
			AU 4141978 A	07-06-1979
			JP 54083092 A	02-07-1979

WO 9106579	A	16-05-1991	US 5057601 A	15-10-1991
			AU 641446 B	23-09-1993
			AU 6645590 A	31-05-1991
			CA 2073004 A	07-05-1991
			DE 69021580 D	14-09-1995
			DE 69021580 T	18-04-1996
			EP 0500650 A	02-09-1992
			ES 2077080 T	16-11-1995
			JP 6039489 B	25-05-1994
			JP 5504782 T	22-07-1993
