



BUNDESPATENTGERICHT

15 W (pat) 9/07

Verkündet am
20. Juni 2013

(Aktenzeichen)

...

BESCHLUSS

In der Beschwerdesache

betreffend die Patentanmeldung 101 64 720.4

...

hat der 15. Senat (Technischer Beschwerdesenat) des Bundespatentgerichts auf die mündliche Verhandlung vom 20. Juni 2013 unter Mitwirkung des Vorsitzenden Richters Dr. Feuerlein sowie der Richter Dr. Kortbein, Dr. Lange und Dr. Wismeth

beschlossen:

Auf die Beschwerde der Anmelderin wird der Beschluss der Prüfungsstelle für Klasse B01J des Deutschen Patent- und Markenamts vom 26. 02. 2007 aufgehoben und das Patent DE 101 64 720 erteilt.

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

Der Erteilung liegen folgende Unterlagen zugrunde:

Patentansprüche 1 bis 3, überreicht in der mündlichen Verhandlung vom 20. 06. 2013,

Beschreibung, Seiten 2 bis 10, gemäß Offenlegungsschrift.

Gründe

I.

Die Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 101 64 720.4 resultiert aus einer Teilung durch Ausscheidung aus der Anmeldung mit dem Aktenzeichen 101 33 072.3. Die Patentanmeldung ist am 7. Juli 2001 mit der Bezeichnung

“Verfahren zur Herstellung von Aldehyden“

beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht worden. Die Offenlegung ist am 30. Januar 2003 erfolgt. Patentanspruch 1 der Offenlegungsschrift lautet:

1. Verwendung eines Umsetzungsproduktes auf der Basis von Rhodium, dessen Herstellung die Umsetzung von metallischem Rhodium und/oder einer oder mehrerer Rhodiumverbindungen in Gegenwart von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen als rhodiumkomplexbildenden Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem Druck von 0,1 bis 10 MPa und bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umfasst, zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen in einem katalytischen Verfahren, **dadurch gekennzeichnet**, dass das genannte Umsetzungsprodukt dem genannten katalytischen Verfahren hinzugesetzt wird.

Die Patentanmeldung ist wegen fehlender erfinderischer Tätigkeit im Hinblick auf die Druckschriften EP 0 246 475 A2 (D1) und DE 41 35 050 A1 (D2) zurückgewiesen worden. Der Zurückweisung lagen die Patentansprüche 1 bis 3 aus dem Schriftsatz der Anmelderin vom 9. Dezember 2004 zugrunde. Davon lautet Patentanspruch 1 wie folgt:

1. Verwendung eines Umsetzungsproduktes auf der Basis von Rhodium, dessen Herstellung die Umsetzung von metallischem Rhodium und/oder einer oder mehrerer Rhodiumverbindungen in Gegenwart von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen als rhodiumkomplexbildenden Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem Druck von 0,1 bis 10 MPa und bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umfasst, zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen in einem katalytischen Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Umsetzungsprodukt während des genannten katalytischen Verfahrens hinzugesetzt wird.

Gegen diesen Zurückweisungsbeschluss hat die Anmelderin gemäß § 73 PatG Beschwerde erhoben.

In der mündlichen Verhandlung vom 20. Juni 2013 legt die Anmelderin neue Patentansprüche 1 bis 3 gemäß einzigem Antrag vor. Patentanspruch 1 lautet:

1. Verwendung eines Umsetzungsproduktes auf der Basis von Rhodium, dessen Herstellung die Umsetzung von metallischem Rhodium und/oder einer oder mehrerer Rhodiumverbindungen in Gegenwart von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen als rhodiumkomplexbildenden Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem Druck von 0,1 bis 10 MPa und bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umfasst, zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen in einem katalytischen Hydroformylierungsverfahren, dadurch ge-

kennzeichnet, dass das genannte Umsetzungsprodukt nach Beginn der katalytischen Hydroformylierungsreaktion hinzugesetzt wird.

Die Anmelderin führt dazu aus, dass sich durch die Zugabe von Rhodium als Umsetzungsprodukt, d. h. als fertiger und reaktionsbereiter Katalysator, zu dem laufenden Hydroformylierungsprozess die Katalysatoraktivität überraschenderweise gegenüber einer Vorgehensweise steigert, bei der sich das Rhodium haltige Umsetzungsprodukt erst im Hydroformylierungsreaktor bilden muss oder der fertige Katalysator zwar in die Reaktionszone eingebracht wird, die Umsetzung aber noch nicht stattfindet. Eine solche Verwendung sei gegenüber dem Stand der Technik neu und beruhe auch auf erfinderischer Tätigkeit.

Die Anmelderin stellt den Antrag,

den Beschluss der Prüfungsstelle für Klasse B01J des Deutschen Patent- und Markenamts vom 26. 02. 2007 aufzuheben
und
das Patent mit den in der mündlichen Verhandlung eingereichten Patentansprüchen 1 bis 3 und mit Beschreibung gemäß Offenlegungsschrift zu erteilen.

Wegen weiterer Einzelheiten wird auf den Inhalt der Akten verwiesen.

II.

1. Die zulässige Beschwerde ist begründet, denn die Anmeldung erfüllt mit den nunmehr vorliegenden Unterlagen gemäß einzigem Antrag die Voraussetzungen für die Erteilung eines Patents.

2. Bezüglich ausreichender Offenbarung des Gegenstands der geltenden Patentansprüche 1 bis 3 bestehen keine Bedenken, da dessen Merkmale aus den ursprünglich eingereichten Unterlagen zu entnehmen sind (vgl. BGH Mitt. 2012, 344 - Antriebseinheit für Trommelwaschmaschinen). So findet Patentanspruch 1 seine Grundlage in den Patentansprüchen 11, 3, 4, und Seite 14 Zn. 6 bis 14 der Beschreibung der Stammanmeldung. Die Unteransprüche 2 bzw 3 finden ihre Grundlagen in den Patentansprüchen 11, 1 und 3 bzw 11 und 2 der Stammanmeldung.

3. Als zuständiger Fachmann ist hier ein Diplomchemiker der Fachrichtung organische Chemie zu sehen, der über detaillierte Kenntnisse auf dem Gebiet der Katalysatoren verfügt. Dieser Fachmann ist mit der Entwicklung und Verbesserung von Hydroformylierungsreaktionen betraut und hat auf diesem Gebiet eine lange Erfahrung gesammelt.

4. Der Gegenstand des Patentanspruchs 1 ist patentfähig. Insbesondere ist dieser gewerblich anwendbare Gegenstand gegenüber dem in Betracht gezogenen Stand der Technik neu und beruht auch auf erfinderischer Tätigkeit.

4.1 Die Neuheit der Verwendung eines Umsetzungsproduktes auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators in einem katalytischen Hydroformylierungsverfahren ist anzuerkennen, da keine der aufgegriffenen Druckschriften D1 und D2 als auch die in der Offenlegungsschrift DE 101 64 720 A1 zitierten Druckschriften EP 0 544 091 A1, DE 199 40 249 A1, EP 0 269 964 A2, und EP 0 695 734 A1 die Verwendung mit sämtlichen Merkmalen des Patentanspruchs 1 offenbaren, wie sich im Einzelnen auch aus den nachfolgenden Ausführungen zur erfinderischen Tätigkeit ergibt.

4.2 Der Gegenstand des Patentanspruchs 1 beruht gegenüber dem in Betracht gezogenen Stand der Technik auf einer erfinderischen Tätigkeit.

a) Die Anmeldung betrifft die Verwendung eines Umsetzungsproduktes auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators in einem katalytischen Hydroformylierungsverfahren (vgl ursprüngliche Unterlagen S. 1 Zn. 15 bis 27).

Dabei soll die Aufgabe gelöst werden, ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch die Umsetzung olefinisch ungesättigter Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu finden (im Folgenden kurz Hydroformylierungsverfahren genannt), das auch über einen längeren Zeitraum mit hoher Aktivität durchgeführt werden kann, ohne dass eine Erhöhung der Reaktortemperatur, die mit einem verstärkten Katalysatorabbau einhergeht, erforderlich wäre. Es soll zudem die Aktivität des Katalysators gesteigert werden, ohne große Mengen fremder, die Aktivität des Katalysators steigernder, zusätzlicher Verbindungen zuzusetzen (vgl ursprüngliche Unterlagen S. 5 Zn. 3 bis 11).

b) Der Gegenstand des Patentanspruchs 1 der vorliegenden Anmeldung betrifft die

- 1 Verwendung eines Umsetzungsproduktes zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen in einem katalytischen Hydroformylierungsverfahren;
- 2 die Herstellung des Umsetzungsproduktes umfasst die Umsetzung
 - 2.1 von metallischem Rhodium und/oder einer oder mehrerer Rhodiumverbindungen
 - 2.2 in Gegenwart von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen
 - 2.2.1 als rhodiumkomplexbildende Verbindungen
 - 2.3 mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff,
 - 2.4 bei einem Druck von 0,1 bis 10 MPa

- 2.5 und bei einer Temperatur von 50 bis 200°C;
3 das genannte Umsetzungsprodukt wird nach Beginn der katalytischen Hydroformylierungsreaktion hinzugesetzt.

c) Die Druckschrift EP 0 246 475 A2 (D1), die dem Gegenstand der Anmeldung am nächsten kommt, betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung olefinisch ungesättigter Verbindungen in wässrigem Medium und in Gegenwart wasserlöslicher Rhodium-Komplexverbindungen als Katalysator (vgl. D1 Sp. 1 Zn. 1 bis 6).

Die Druckschrift D1 beschreibt als Stand der Technik zwei Möglichkeiten zur Herstellung des Katalysatorsystems. Entweder werde das Katalysatorsystem gesondert hergestellt und dann in die Reaktionszone eingebracht oder in situ gebildet. Der erste Weg erfordere eigens Apparaturen zur Umsetzung der Ausgangssubstanzen Rhodium oder Rhodiumverbindung, wasserlösliches Phosphin, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Überdies müsse die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes in den Reaktor überführt werden. Man bevorzuge daher den zweiten Weg, die in-situ-Herstellung des Katalysatorsystems im Hydroformylierungsreaktor (vgl. D1 Sp. 2 Zn. 10 bis 20). Nachteil dieses Verfahrens sei aber, dass Rhodium und Rhodiumoxide aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Wasser nur schwer reagierten und die wasserlöslichen anorganischen Rhodiumsalze, wie Rhodiumchlorid oder Rhodiumsulfat, korrodierend wirkten, während bei den in organischen Lösungsmitteln löslichen Rhodiumsalzen im Verlauf der Hydroformylierungsreaktion mit Verlusten gerechnet werden müsse (vgl. D1 Sp. 2 Zn. 27 bis 39).

Vor diesem Hintergrund liegt der Druckschrift D1 die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, das aus Rhodiumkomplexverbindung und wasserlöslichem Phosphin bestehende Katalysatorsystem im Hydroformylierungsreaktor vorzubilden, ohne Nachteile durch Korrosion oder Edelmetallverlust oder unverhältnismäßig lange Reaktionszeiten zu erfahren (vgl. D1 Sp. 2 Zn. 43 bis 49).

Die Lösung der Aufgabe besteht gemäß D1 darin, dass die Rhodium-Komplexverbindung vor Einsetzen der Hydroformylierungsreaktion aus dem in einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff gelösten Rhodiumsalz einer Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen (Merkmal 2.1) durch Reaktion mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Merkmal 2.3) bei Drücken von 0,1 bis 1,8 MPa (Merkmal 2.4) und Temperaturen von 50 bis 100°C (Merkmal 2.5) vorgebildet wird (Merkmal 2), wobei die Reaktion in Gegenwart einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Triarylphosphins erfolgt (Merkmale 2.2 und 2.2.1) oder diese wässrige Lösung nach der Reaktion der zuvor hergestellten Rhodium-Komplexverbindung zugesetzt wird. Damit ist die Herstellung eines Umsetzungsprodukts entsprechend den Merkmale 2 bis 2.5 in D1 beschrieben.

Entsprechend der Aufgabenstellung der D1 erfolgt die Herstellung des Umsetzungsprodukts im Hydroformylierungsreaktor, also dort, wo die Hydroformylierungsreaktion selbst stattfinden soll, dh in der Reaktionszone. Erst wenn die Umsetzung zwischen Phosphin und Rhodium beendet ist, im Allgemeinen nach fünf bis acht Stunden, können die für die Hydroformylierung erforderlichen Reaktionsbedingungen, nämlich Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücke von 0,1 bis 20 MPa eingestellt und dem Reaktor Olefin zugeführt werden (vgl. D1 Sp. 6 Zn. 22 bis 33). In diesem Sinne ist auch der beschriebene Stand der Technik auszulegen, gemäß dem das Katalysatorsystem gesondert hergestellt und dann in die Reaktionszone, hier als Ort gesehen, eingebracht wird (vgl. D1 Sp. 2 Zn. 10 bis 12).

Nicht beschrieben sind in der Druckschrift D1 die Verwendung des Umsetzungsproduktes zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators (Merkmal 1) und die Lösung der Aufgabe, nämlich das genannte Umsetzungsprodukt (den präformierten Katalysator) nach Beginn der katalytischen Hydroformylierungsreaktion hinzuzusetzen (Merkmal 3).

Hinweise auf diese Merkmale oder Anregungen darauf sind aus der D1 nicht zu entnehmen. Der Fachmann hatte auch keinen Anlass sich bezüglich der Steigerung der Aktivi-

tät des präformierten Katalysators Gedanken zu machen, da die D1 sich mit der Verhinderung eines Aktivitätsverlusts des Katalysators beschäftigt. Selbst wenn der Fachmann die Aktivitätssteigerung des präformierten Katalysators im Blickfeld gehabt hätte, konnte die D1 ihm keine Anregung geben, den präformierten Katalysator nach Beginn der Hydroformylierungsreaktion hinzuzusetzen. Die Druckschrift D1 lehrt dazu eindeutig, dass die Hydroformylierungsreaktion erst dann gestartet wird, wenn der präformierte Katalysator in der Reaktionszone vorliegt.

Die Druckschrift DE 41 35 050 A1 (D2) betrifft ein Verfahren zur Wiederherstellung der Wirksamkeit teilweise deaktivierter, wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysatoren (vgl. D2 S. 2 Zn. 3 u 4). Dabei liegt das Problem zugrunde, dass bei kontinuierlicher Arbeitsweise oder bei wiederholtem Einsatz derselben Katalysatorlösung im Laufe der Zeit die Aktivität des Katalysatorsystems abnimmt und ebenso seine Fähigkeit, mit hoher Selektivität unverzweigte Aldehyde zu bilden, wobei dieser Aktivitäts- und Selektivitätsverlust verschiedene Gründe hat (vgl. D2 S. 2 Zn. 36 bis 46). Bei der Hydroformylierungsreaktion bilden sich als Umwandlungsprodukte ua sulfonierte bzw carboxylierte Alkylarylphosphane. Diese gemischten, aliphatisch-aromatischen Phosphane ergeben mit Rhodium katalytisch inaktive Komplexverbindungen mit der Folge, dass Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatoraktivität deutlich abnehmen.

Zur Lösung dieses Problems stellt sich die D2 die Aufgabe, die inaktivierend wirkenden Alkylarylphosphane möglichst selektiv aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen (vgl. D2 S. 2 Zn. 63 und 64). Dazu schlägt die D2 vor, den wässrigen Lösungen der Katalysatorsysteme zur Entfernung sulfonierter oder carboxylierter Alkylarylphosphane Maleinsäure, Fumarsäure oder olefinisch ungesättigte Verbindungen einer allgemeinen Formel zuzusetzen (vgl. D2 S. 3 Zn. 24 bis 37).

Als Ergebnis ist in der D2 beschrieben, dass das neue Verfahren überraschenderweise zu einer deutlichen Wiederbelebung selbst solcher Katalysatoren führt, die über längere Zeiträume verwendet wurden. Aktivität und Selektivität er-

langen durch die gewählte Maßnahme vielfach ihre ursprünglichen Werte wieder (vgl. D2 S. 3 Zn. 39 bis 41). Als unerwarteter Nebeneffekt der Arbeitsweise der D2 wird eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydroformylierung höherer Olefine beobachtet (vgl. D2 S. 3 Zn. 52 bis 53). Hier kann der Fachmann aus der D2 den Hinweis erhalten, dass durch geeignete Maßnahmen auch die Aktivität der Hydroformylierungskatalystoren erhöht werden kann, woraus sich dann die entsprechende Aufgabenstellung gemäß der vorliegenden Anmeldung erschließen könnte. Zur Lösung des Problems lehrt die D2 jedoch eine gänzlich andere Vorgehensweise als die vorliegende Anmeldung, nämlich die Zugabe fremder olefinisch ungesättigter Verbindung. Die Herstellung eines Umsetzungsprodukts gemäß den Merkmale 2 bis 2.5, die Verwendung dieses Umsetzungsprodukts gemäß Merkmal 1 und schließlich das genannte Umsetzungsprodukt nach Beginn der katalytischen Hydroformylierungsreaktion hinzuzusetzen (Merkmal 3) ist aus der D2 nicht zu entnehmen und lässt sich für den Fachmann in keiner Weise aus der D2 herleiten.

Der Hinweis aus der Druckschrift D2 zum Stand der Technik, dass die ursprüngliche Aktivität und Selektivität des Katalysatorsystems wieder erhalten werden kann, indem man die unwirksam gewordenen Katalysatorbestandteile, ohne sie aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, bis zur Einstellung der Anfangskonzentration durch frische Rhodiumverbindung und/oder frisches Phosphan ersetzt (vgl. D2 S. 2 Zn. 50 bis 53), kann nicht zur Lösung der Anmeldung mit den Merkmalen 1, 2 bis 2.5 und 3 führen, da hier von frischer Rhodiumverbindung und/oder frischem Phosphan die Rede ist und nicht von einem Umsetzungsprodukt.

Auch die Druckschriften EP 0 544 091 A1, DE 199 40 249 A1, EP 0 269 964 A2, und EP 0 695 734 A1 können bei der Beurteilung der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit des Gegenstandes des Patentanspruchs 1 der Anmeldung nicht weiterführen. Die Druckschrift EP 0 544 091 A1 nimmt die Priorität der D2 in Anspruch und lehrt damit den gleichen Lösungsweg wie die D2. Die Druckschrift DE 199 40 249 A1 betrifft die gleiche Problematik wie die D2, nämlich die Wieder-

herstellung der Wirksamkeit teilweise deaktivierter, wasserlöslicher Hydroformylierungskatalystoren, indem die Katalysatorstandzeit verlängert wird (vgl. dort S. 3 Zn. 51 bis 52). Die Lösung der Aufgabe entspricht im Prinzip der Lösung der D2. Es sollen der wässrigen Lösung der Hydroformylierungskatalysatorsysteme Salze bestimmter Aromatensysteme zugesetzt werden (vgl. dort S. 3 Zn. 10 bis 12). Die Druckschrift EP 0 269 964 A2 lehrt, dass zur Aufrechterhaltung der ursprünglichen Phosphinkonzentration solange frische Phosphinlösung zugeführt werden soll, bis die Gesamtkonzentration an komplexbildenden Phosphinen und zu Komplexbildung nicht fähigen Folge- und Abbauprodukten der Phosphine etwa 35 bis 45 Gew.-% beträgt, bezogen auf die wässrige Lösung (vgl. dort Anspruch 1). Hinweise oder Anregungen darauf, das Umsetzungsprodukt gemäß den Merkmalen 2 bis 2.5 nach Beginn der katalytischen Hydroformylierungsreaktion hinzuzusetzen, sind aus dieser Druckschrift nicht zu entnehmen. Die Druckschrift EP 0 695 734 A1 stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus langkettigen und/oder verzweigten Olefinen mit Hilfe "nackter Rhodiumkatalysatoren" zu finden (vgl. dort S. 4 Zn. 13 und 14). Hier handelt es sich prinzipiell um eine andere Vorgehensweise, die keine Rhodiumverbindungen in Gegenwart von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen als komplexbildende Verbindungen betrifft, die im katalytischen Hydroformylierungsprozess hinzugesetzt werden. Diese Druckschrift kann deshalb keine Anregungen zur Lösung des Problems der Anmeldung geben.

Auch die Zusammenschau der oben genannten Druckschriften kann nach obigen Ausführungen nicht zu dem Gegenstand des Patentanspruchs 1 mit allen Merkmalen 1 bis 3 führen.

4.3 Die erfindungsgemäße Lösung, ein Umsetzungsprodukt mit den Merkmalen 2 bis 2.5 zur Erhöhung der Aktivität eines Katalysators auf der Basis von Rhodium und von organischen Phosphorverbindungen oder deren Salzen in einem katalytischen Hydroformylierungsverfahren zu verwenden, indem das genannte Umsetzungsprodukt nach Beginn der katalytischen Hydroformylierungsreaktion hinzuge-

setzt wird, ist nach obigen Ausführungen neu und auch nicht nahegelegt. Vielmehr begründet gerade die einfache Art der Lösung die erfinderische Tätigkeit bezüglich des Gegenstandes des Patentanspruchs 1.

In Verbindung mit dem Patentanspruch 1 sind auch die darauf rückbezogenen Patentansprüche 2 und 3 gewährbar, die vorteilhafte und nicht selbstverständliche Ausgestaltungen des Gegenstandes nach Patentanspruch 1 betreffen.

Der angefochtene Beschluss war somit aufzuheben und das beantragte Patent zu erteilen.

Feuerlein

Kortbein

Lange

Wismeth

prä