

Interner Verteilerschlüssel:

- (A) Veröffentlichung im ABl.
(B) An Vorsitzende und Mitglieder
(C) An Vorsitzende
(D) Keine Verteilung

**Datenblatt zur Entscheidung
vom 19. Juni 2009**

Beschwerde-Aktenzeichen: T 1784/07 - 3.3.06

Anmeldenummer: 03790836.5

Veröffentlichungsnummer: 1536885

IPC: B01J 19/00

Verfahrenssprache: DE

Bezeichnung der Erfindung:
Oxidationsverfahren

Anmelder:
BASF SE

Stichwort:
Oxidationsverfahren/BASF

Relevante Rechtsnormen:
EPÜ Art. 56

Relevante Rechtsnormen (EPÜ 1973):
-

Schlagwort:
"Erfinderische Tätigkeit: ja"

Zitierte Entscheidungen:
-

Orientierungssatz:
-



Aktenzeichen: T 1784/07 - 3.3.06

ENTSCHEIDUNG
der Technischen Beschwerdekammer 3.3.06
vom 19. Juni 2009

Beschwerdeführer: BASF SE
D-67056 Ludwigshafen (DE)

Vertreter: -

Angefochtene Entscheidung: Entscheidung der Prüfungsabteilung des Europäischen Patentamts, die am 14. Juni 2007 zur Post gegeben wurde und mit der die europäische Patentanmeldung Nr. 03790836.5 aufgrund des Artikels 97 (1) EPÜ 1973 zurückgewiesen worden ist.

Zusammensetzung der Kammer:

Vorsitzender: P.-P. Bracke
Mitglieder: G. Dischinger-Höppler
U. Tronser

Sachverhalt und Anträge

- I. Die europäische Patentanmeldung Nr. 03 790 836.5 betreffend ein Oxidationsverfahren wurde von der Prüfungsabteilung mangels erfinderischer Tätigkeit gegenüber Dokument

D1 EP-A-0 842 894

zurückgewiesen.

- II. Gegen diese Entscheidung hat die Anmelderin (nachfolgend Beschwerdeführerin) Beschwerde eingelegt sowie mit ihrer Beschwerdebegründung geänderte Ansprüche eingereicht und Argumente vorgebracht, warum der beanspruchte Gegenstand nicht nur neu, sondern auch erfinderisch sei.

- III. Die Beschwerdekammer hat in einem Bescheid die vorläufige Meinung geäußert, dass der beanspruchte Gegenstand nicht erfinderisch zu sein scheine gegenüber Dokument

D2 US-A-3 957 876.

- IV. Die Beschwerdeführerin hat mit Schreiben vom 20. Mai 2009 weiter geänderte Ansprüche als einzigen Antrag vorgelegt und diesen Antrag im Laufe der mündlichen Verhandlung am 19. Juni 2009 noch einmal modifiziert.

Der einzige unabhängige Anspruch dieses Antrags hat folgenden Wortlaut:

"1. Verfahren zur Oxidation von Cyclohexan mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktgemisches,

das Cyclohexanol und Cyclohexanon enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man

die Oxidation in einer Rektifikationskolonne durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone und die eine Trennleistung von 10 bis 100 theoretischen Böden aufweist mit einer durchschnittlichen Verweilzeit des Reaktionsgemisches auf den Böden der Kolonne 1 bis 120 Minuten, wobei 5 bis 50 theoretische Böden in dem oberen Teil der Rektifikationskolonne, der Reaktionszone, eingebaut sind,

in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält,

und

Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen einbringt, wobei man die Reaktionszone verlassendes, nicht umgesetztes Cyclohexan in die Reaktionszone zurückführt und wobei man als Oxidationsmittel ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas einsetzt und wobei man ein Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch unterhalb der Reaktionszone entnimmt, wobei man das Reaktionsgemisch kontinuierlich im Sumpfbereich der Rektifikationskolonne entnimmt und nicht umgesetztes Cyclohexan und Wasser kontinuierlich im Kopfbereich abtrennt, Cyclohexan und Wasser trennt und das so erhaltene Cyclohexan als Rücklauf dem Kopfbereich der Rektifikationskolonne zuführt."

Die Ansprüche 2 bis 6 betreffen bevorzugte Varianten des Verfahrens nach Anspruch 1.

V. Im Laufe des Prüfungsverfahrens wurden neben den Dokumenten D1 und D2 noch folgende Schriften diskutiert:

D3 DE-A-19 811 517,

D4 Weissermel/Arpe, Industrielle organische Chemie, 4. Auflage, VCH, Weinheim, 1994, Seiten 260 bis 261,

D5 Arpentier et al., the Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip, Paris, 2001, Seiten 226 bis 227, und

D6 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Vol. 10, 2003, Seiten 279 bis 290.

VI. Die Beschwerdeführerin hat schriftlich und mündlich im Wesentlichen folgende Argumente vorgebracht:

Im Gegensatz zu dem aus Dokument D2 bekannten Verfahren handle es sich beim Anmeldegegenstand um eine Reaktivdestillation, bei der in einem Apparat die Oxidation des Cyclohexans und die Trennung der Reaktionsprodukte durchgeführt werde, so dass im Reaktionsprodukt praktisch kein Cyclohexan mehr vorhanden sei. Dabei sei ein Cyclohexanumsatz von 10.1% bei einer Produktselektivität von 88% erreichbar.

Diese Vorteile besitze das aus Dokument D2 bekannte Verfahren nicht, weil dort die Cyclohexan-Oxidation nicht in einer Rektifikationskolonne durchgeführt werde, sondern in einem Oxidationsturm. Dementsprechend werde gemäß Dokument D2 das nicht umgesetzte Cyclohexan nicht weitgehend über Kopf abdestilliert. Also werde bei dem

Verfahren nach Dokument D2 die Oxidationswärme nicht für die Abtrennung des Cyclohexans genutzt, sondern eine zusätzliche Destillationskolonne benötigt. Außerdem liege der erreichbare Cyclohexanumsatz bei nur 5%.

Dem Stand der Technik sei kein Hinweis zu entnehmen, dass das beanspruchte Verfahren gegenüber dem aus Dokument D2 bekannten Verfahren zu einer deutlichen Erhöhung des Cyclohexanumsatzes bei höherer Selektivität führen könnte. Im Gegenteil, die Dokumente D2 bis D6 vermittelten allesamt die Lehre, dass ein höherer Cyclohexanumsatz zu einer drastischen Verringerung der Selektivität führe.

Der beanspruchte Gegenstand beruhe daher auf erfinderischer Tätigkeit.

- VII. Die Beschwerdeführerin beantragte, die angefochtene Zurückweisungsentscheidung aufzuheben und ein Patent mit folgender Fassung zu erteilen:

Patentansprüche in der in der mündlichen Verhandlung eingereichten Fassung und einer daran anzupassenden Beschreibung und Zeichnung Figur 1 wie ursprünglich eingereicht.

Entscheidungsgründe

1. Der neue Anspruch basiert auf einer Kombination der ursprünglichen Ansprüche 1, 13 und 14 sowie Merkmalen, die in der Beschreibung auf Seite 5, Zeilen 25 bis 27 und 32 bis 34, Seite 7, Zeilen 17 bis 22, Seite 8, Zeilen 1 bis 3 und Zeilen 27 bis 29 als besonders vor-

teilhafte Ausführungsformen sowie auf Seite 9, Zeilen 27 bis 29 als allgemeiner Verfahrenparameter offenbart sind.

Die Ansprüche 2 bis 6 entsprechen den ursprünglichen Ansprüchen 6 bis 8, 10 und 12.

Die in den Ansprüchen vorgenommenen Änderungen sind daher nicht unter Artikel 123(2) EPÜ zu beanstanden.

2. Wie sich aus der folgenden Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit ergibt, offenbart keine der zitierten Schriften D1 bis D6 ein Verfahren mit allen Merkmalen des geltenden Anspruchs 1.

Der beanspruchte Gegenstand erfüllt daher die Kriterien des Artikels 54 EPÜ.

- 3.1 Vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Oxidation von Cyclohexan unter Erhalt eines Produktgemisches, das Cyclohexanol und Cyclohexanon enthält (Seite 1, Zeilen 6 bis 8 in Verbindung mit Zeilen 36 und 37 und Seite 5, Zeilen 22 bis 27), welche für die Herstellung von Caprolactam und Adipinsäure bzw. Polyamiden bedeutsam sind (Seite 2, Zeilen 20 bis 23).

Laut Beschreibung der Anmeldung seien solche Verfahren an sich bekannt, haben aber den Nachteil, dass die gewünschten Wertprodukte ihrerseits oxidiert werden können, so dass bei geringer Selektivität unerwünschte Nebenprodukte erhalten werden. Daher werde im Stand der Technik gemäß den Dokumenten D4 und D5 der Cyclohexanumsatz begrenzt, um technisch sinnvolle Selektivitäten zu erzielen. Weiterhin wird ausgeführt, dass bei diesem Stand der Technik eine nachgeschaltete

Destillationskolonne erforderlich sei, um nicht umgesetztes Cyclohexan abzudestillieren und in die Oxidationsstufe zurückführen zu können (Seite 1, Zeilen 42 bis 46 und Seite 2, Zeilen 1 bis 18).

Die der Anmeldung zugrundeliegende technische Aufgabe, besteht also sinngemäß darin, ein Verfahren bereitzustellen, das die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile (Seite 3, Zeilen 1 bis 5).

- 3.2 Auch Dokument D2 betrifft die Oxidation von Cyclohexan zwecks Bildung von Ausgangsprodukten zur Herstellung von Adipinsäure. Insbesondere sollen als Produkte Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexylhydroperoxid anfallen, wobei letzteres in die beiden ersteren überführt werden kann. Da Cyclohexylhydroperoxid nicht nur für die Gewinnung von Adipinsäure, sondern auch als Oxidationsmittel brauchbar ist, soll es im Produkt in hohem Anteil vorliegen (mehr als 15%). Dabei soll die Bildung anderer Peroxide vermieden werden, da diese zu unerwünschten Nebenprodukten führen würde (Spalte 1, Zeilen 14 bis 31, Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 11 und Spalte 3, Zeilen 34 bis 43). Insofern befasst sich Dokument D2 ebenfalls mit dem Selektivitätsproblem bei der Cyclohexan-Oxidation.

In Dokument D2 wird die Oxidation katalytisch in einer Vorrichtung durchgeführt, die sich vom Aufbau her vergleichen lässt mit der anspruchsgemäß verwendeten, nämlich in einem kolonnenartigen Oxidationsturm mit 21 Lochböden, einem Kopfbereich, einem Sumpfbereich und dazwischen einer Reaktionszone. Darüber hinaus wird als

Oxidationsmittel ebenfalls ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas (Luft) verwendet und in Teilströmen im Bereich mehrerer Lochplatten eingebracht. Ferner wird aus dem Sumpfbereich der Kolonne ein Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch kontinuierlich entnommen (Spalte 2, Zeilen 14 bis 30, Spalte 4, Zeilen 3 bis 40, Tabelle I und Figur).

Dokument D2 ist daher geeignet als Ausgangspunkt für die Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit.

Alle anderen genannten Dokumente sind hierfür weniger geeignet, weil sie entweder nicht die Cyclohexan-Oxidation betreffen (Dokument D1) bzw. speziell die selektive Erzeugung von Cyclohexanon (Dokument D3), oder weniger konkrete Angaben zur Durchführung des Verfahrens machen (Dokumente D4 bis D6).

3.3 Nicht erwähnt ist in Dokument D2

- eine Trennleistung von 10 bis 100 theoretischen Böden,
- 5 bis 50 theoretische Böden in der Reaktionszone,
- eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches auf den Böden von durchschnittlich 1 bis 120 Minuten,
- dass das Reaktionsgemisch in der Reaktionszone im Siedezustand gehalten wird, sowie
- dass nicht umgesetztes Cyclohexan und Wasser aus dem Kopfbereich kontinuierlich entnommen werden und das daraus abgetrennte Cyclohexan als Rücklauf wieder in den Kopfbereich zurückgeführt wird.

Nach Auffassung der Kammer bedeuten all diese Merkmale, dass das beanspruchte Verfahren als Reaktivdestillation mit bestimmten Trennbedingungen durchgeführt wird, bei der sowohl die Oxidation des Cyclohexans als auch die Destillation des Reaktions-gemisches in einer einzigen Reaktionsvorrichtung erfolgen, zumal - wie die Beschwerdeführerin überzeugend argumentierte - die destillative Abtrennung des Cyclohexans von den Produkten Cyclohexanon, Cyclohexanol und Cyclohexylhydroperoxid aufgrund der großen Siedepunktsdifferenzen (81°C versus 155°C, 161°C und 161°C, jeweils bei Atmosphärendruck) einfach sein sollte. Mithin ist glaubhaft, dass nach dem beanspruchten Verfahren der überwiegende Teil des nicht umgesetzten Cyclohexans im Kopfbereich der Kolonne anfällt, also destillativ vom im wesentlichen Produkt enthaltenden Sumpfgemisch abgetrennt wird und anfallende Oxidations-wärme dafür genutzt werden kann.

3.4 Die Beispiele von Dokument D2 hingegen zeigen (vgl. Tabelle I), dass der überwiegende Teil des nicht umgesetzten Cyclohexans im Sumpf der Kolonne anfällt. So beträgt in Beispiel 1 das Gewichtsverhältnis von über Kopf zu über Sumpf gehendem Cyclohexan 1 : 4.6, in Beispiel 4 sogar 1 : 14.5. Infolgedessen findet in der Oxidationskolonne nach Dokument D2 offenbar keine Auftrennung in Edukt und Produkt statt. Hierzu ist daher eine zusätzliche Einrichtung, beispielweise eine Destillationskolonne, erforderlich.

3.5 Die Beschwerdeführerin hat geltend gemacht, dass im Vergleich zu dem aus Dokument D2 Bekannten mit dem beanspruchten Verfahren nicht nur die Einsparung einer

nachgeschalteten Destillationskolonne sowie die Nutzung der Oxidationswärme, sondern auch eine Erhöhung von Umsatz und Selektivität erreicht werde.

Diesbezüglich hat die Beschwerdeführerin auf Beispiel 1 der Anmeldung verwiesen, in welchem gezeigt ist, dass mit dem beanspruchten Verfahren ein Cyclohexanumsatz von 10.1% bei einer Selektivität von 88% erhalten werden kann.

- 3.6 Im Vergleich dazu, geht aus den Beispielen von Dokument D2 ein Cyclohexanumsatz von nur etwa 5 Gew.% hervor (siehe Tabelle 1). Andererseits ist Dokument D2 auch zu entnehmen, dass bei dem dort beschriebenen Verfahren die Bildung unerwünschter Nebenprodukte im wesentlichen unterdrückt wird (Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 11 und Spalte 4, Zeile 55 bis Spalte 6, Zeile 1). Die Kammer schließt daraus, dass das Verfahren nach Dokument D2 mit hoher Selektivität zu den Produkten Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexylhydroperoxid führt.

Eine Verbesserung der Selektivität durch das beanspruchte Verfahren ist nicht ersichtlich und wurde von der Beschwerdeführerin auch nicht nachgewiesen.

- 3.7 Der Beschwerdeführerin kann daher nur insofern gefolgt werden, als die gegenüber Dokument D2 glaubhaft gelöste technische Aufgabe darin besteht, ein Verfahren bereitzustellen, das geringere Apparatelkosten erfordert sowie eine Steigerung des Cyclohexanumsatzes bei guter Selektivität ermöglicht.

3.8 Somit bleibt zu untersuchen, ob die gemäß Anspruch 1 vorgeschlagenen Lösung, nämlich das aus Dokument D2 bekannte Verfahren als Reaktivdestillation mit einer Trennleistung in der Reaktionszone (5 bis 50 theoretische Böden) und einer Verweilzeit des Reaktionsgemisches auf den Böden der Reaktionszone von 1 bis 120 Minuten durchzuführen, auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht.

3.9 Dem Stand der Technik nach Dokument D5 aus dem Jahre 2001 sowie dem allgemeinen Fachwissen nach Dokument D6 aus 2003 ist zu entnehmen, dass um den Prioritätstag der Anmeldung immer noch der Lehrsatz galt, dass zur Oxidation von Cyclohexan der Umsatz auf etwa 4 bis 6% zu beschränken ist, um eine vernünftige Selektivität von 70 bis 90% aufrechtzuerhalten (Dokument D5, Seite 226, Zeilen 14 bis 19 und Seite 227, erster und dritter Absatz; Dokument D6, Seite 281, linke Spalte, letzter Absatz bis rechte Spalte, Zeile 1).

Im Widerspruch dazu ist in Dokument D4 aus dem Jahre 1994 ein Cyclohexanumsatz von 10 bis 12% bei einer Selektivität von 80 bis 85% erwähnt (Seite 261, Zeilen 1 bis 5). Wie dies zu erreichen ist, ist aber nicht angegeben.

Anerkannt ist allerdings, dass mit der sogenannten Borsäuremethode, bei der ein oxidations-stabiler Cyclohexanol-Borsäureester als Zwischenprodukt gebildet wird, bei guter Selektivität höhere Umsätze erreichbar sind. Diese Methode ist wegen der notwendigen Hydrolyse des Esters und Borsäurerückgewinnung aber aufwändig und kostenträchtig (Dokument D4, Seite 261, Zeilen 12 bis 17, Dokument D5, Seite 227, zweiter Absatz; Dokument D6,

Seite 282, Kapitel 3.3). Insofern ist dieses Verfahren auch nicht geeignet, gegenüber Dokument D2 Kosten zu sparen.

- 3.10 Nach Meinung der Kammer werden zwangsläufig Apparatekosten eingespart, wenn beim Verfahren nach Dokument D2 Reaktion und Produktabtrennung simultan in einem Apparat durchgeführt werden, beispielsweise durch eine Reaktivdestillation.
- 3.11 Ein Hinweis, auch die Cyclohexan-Oxidation nach Art der Reaktivdestillation durchzuführen, ist allerdings nur Dokument D3 zu entnehmen (Spalte 1, Zeilen 52 bis 66). Dort geht es um die selektive, direkte Erzeugung von Cyclohexanon aus Cyclohexan durch eine unkatalysierte Oxidation mit Ozon (Spalte 1, Zeilen 38 bis 51). Der einzige aus Dokument D3 abzuleitende Umsatz liegt aber wiederum bei nur 5% mit einer Cyclohexanon-Selektivität von über 98% (Beispiel 1) und wurde ohne Reaktivdestillation erzielt.

Somit wird in Dokument D3 nichts anderes erreicht als in Dokument D2, nämlich ein Cyclohexanumsatz von etwa 5% bei hoher Selektivität, allein durch die Oxidation von Cyclohexan ohne gleichzeitige Auftrennung der Wertprodukte.

- 3.12 Die Verfahren nach Dokument D2 und D3 sind jedoch nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, da sie unter verschiedenen Verfahrensbedingungen durchgeführt werden. Daher stellt sich die Frage, ob ein Fachmann aufgrund anderer Überlegungen erwartet hätte, dass die Durchführung des Verfahrens nach Dokument D2 als Reaktivdestillation, wie im geltenden Anspruch 1

definiert, eine Erhöhung des Umsatzes ohne erhebliche Selektivitätseinbussen ermöglichen würde.

- 3.13 Gegen eine solche Erhöhung des Umsatzes spricht jedoch, dass nach der bisherigen, in der Fachwelt anerkannten Doktrin mit einer Selektivitätsverringering zu rechnen ist, wenn die gewünschten Wertprodukte zu unerwünschten Nebenprodukten oxidiert werden können (Punkt 3.1 und 3.9). Eine solche Weiteroxidation der Wertprodukte ist insbesondere dann zu befürchten, wenn das Reaktionsgemisch über einen längeren Zeitraum dem Oxidationsmittel ausgesetzt ist.

Daher ist nicht ohne weiteres zu erwarten, dass die Selektivität durch die für die Auftrennung des Reaktionsgemisches in Edukt und Produkt notwendige Verweilzeit auf den Böden nicht beeinträchtigt wird.

Umso weniger ist zu erwarten, dass bei höherem Umsatz, d.h. erhöhtem Angebot an Oxidationsmittel (vgl. z.B. in der Anmeldung Seite 11, Zeile 44 bis Seite 12, Zeile 1), kein Selektivitätsverlust eintritt.

- 3.14 Der verfügbare Stand der Technik bietet dem Fachmann aber keinerlei Anreiz, das in Dokument D2 offenbarte Verfahren nach Art einer Reaktivdestillation mit 5 bis 50 theoretischen Böden und einer Verweilzeit von 1 bis 120 Minuten auf den Böden durchzuführen, in der Erwartung dadurch nicht nur Apparatkosten zu sparen ohne erheblich an Selektivität zu verlieren bzw. sogar den Umsatz noch steigern zu können.

- 3.15 Die Kammer kommt daher zu dem Ergebnis, dass das Verfahren nach Anspruch 1 durch den Stand der Technik

nicht nahe gelegt war und somit auf der gemäß Artikel 56 EPÜ erforderlichen erfinderischen Tätigkeit beruht.

Dies gilt aus gleichem Grund für die in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 6 definierten bevorzugten Varianten des Verfahrens nach Anspruch 1.

Entscheidungsformel

Aus diesen Gründen wird entschieden:

1. Die angefochtene Entscheidung wird aufgehoben.
2. Die Sache wird an die Prüfungsabteilung zurückverwiesen mit der Anweisung, ein Patent zu erteilen auf der Grundlage der in der mündlichen Verhandlung eingereichten Patentansprüche 1 bis 6, einer daran anzupassenden Beschreibung und der Zeichnung Figur 1 in der ursprünglichen Fassung.

Geschäftsstellenbeamte:

Vorsitzender:

G. Rauh

P.-P. Bracke