

**Code de distribution interne :**

- (A) [ ] Publication au JO  
(B) [ ] Aux Présidents et Membres  
(C) [X] Aux Présidents  
(D) [ ] Pas de distribution

**D E C I S I O N**  
du 27 juillet 2005

**N° du recours :** T 0263/02 - 3.3.7

**N° de la demande :** 96942425.8

**N° de la publication :** 0876214

**C.I.B. :** B01J 31/24

**Langue de la procédure :** FR

**Titre de l'invention :**

Procédé de préparation par hydrogénation de catalyseurs à base de métal de transition et de phosphine

**Demandeur :**

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES

**Référence :**

-

**Normes juridiques appliquées :**

CBE Art. 54, 111(1), 123(2)

**Mot-clé :**

"Modifications - recevables (oui)"

"Nouveauté - (oui)"

"Renvoi - (oui)"

**Décisions citées :**

-

**Exergue :**

-



N° du recours : T 0263/02 - 3.3.7

**D E C I S I O N**  
de la Chambre de recours technique 3.3.7  
du 27 juillet 2005

**Requérant :** RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES  
Avenue Ramboz  
F-69190 Saint-Fons (FR)

**Mandataire :** Esson, Jean-Pierre  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété Industrielle,  
Centre de Recherches de Lyon  
BP 62  
85, avenue des Frères Perret  
F-69192 Saint-Fons Cédex (FR)

**Décision attaquée :** Décision de la division d'examen de l'Office  
européen des brevets remise à la poste le 9  
octobre 2001 par laquelle la demande de brevet  
européen n°96942425.8 a été rejetée conformément  
aux dispositions de l'article 97(1) CBE.

**Composition de la Chambre :**

**Président :** R. E. Teschemacher  
**Membres :** G. Santavicca  
B. L. ter Laan

## Exposé des faits et conclusions

I. La demande de brevet européen n° 96 942 425.8, déposée comme demande internationale PCT/FR96/02023 le 18 décembre 1996, publiée sous le numéro WO 97/24183, et revendiquant la priorité d'une demande antérieure déposée en France le 29 décembre 1995 (FR 9515879), comporte 19 revendications. Le libellé de la seule revendication indépendante s'énonce comme suit :

"1. Procédé de préparation de catalyseurs comportant au moins un métal de transition au degré d'oxydation 0 ou 1, associé à au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter par l'hydrogène, en l'absence de monoxyde de carbone, une solution aqueuse contenant au moins un composé d'un métal de transition et au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate."

II. Par une décision de la division d'examen, remise à la poste le 9 octobre 2001, la demande telle que déposée a été rejetée. D'après les motifs de la décision :

a) D2 (FR-A-2 489 308) divulguait la préparation de catalyseurs contenant un complexe de rhodium et de phosphine par réaction *in situ* d'un précurseur de rhodium et d'une phosphine avec de l'hydrogène et/ou de l'oxyde de carbone. Néanmoins, D2 ne contenait aucun exemple de préparation utilisant le seul hydrogène.

b) L'objet tel que revendiqué se distinguait de la préparation selon D2 par l'exclusion explicite de la présence de monoxyde de carbone.

c) Néanmoins, un passage de D2 portant sur l'obtention de catalyseurs complexes de phosphine et de rhodium par réaction *in situ* avec "l'hydrogène et/ou l'oxyde de carbone" comportait qu'un catalyseur était obtenu par l'utilisation exclusive de l'hydrogène. Par ailleurs, l'hydrogène était un des gaz industriels les plus efficaces pour effectuer des réductions. Malgré le fait que D2 ne citait pas de manière directe que le gaz à utiliser dans le traitement du catalyseur pouvait être exempt de monoxyde de carbone, il allait de soi qu'un tel gaz résultait de manière évidente de la divulgation de D2.

d) D1 (EP-A-0 602 463) appartenait au même domaine technique de D2 et divulguait que la composition du gaz de synthèse hydrogène/monoxyde de carbone pouvait varier largement. Donc, D1 pouvait être combiné avec D2 pour arriver à l'objet tel que revendiqué, lequel, par conséquent, n'était pas inventif.

III. Le 13 décembre 2001, la demanderesse (ci-après, la requérante) a formé un recours contre cette décision en acquittant la taxe prescrite le même jours. Avec son mémoire exposant les motifs du recours, reçu le 18 février 2002, la requérante a déposé un jeu de revendications modifiées 1 à 19 en tant que requête subsidiaire, la revendication 1 de laquelle avait été restreinte à un procédé de préparation de catalyseurs d'hydrocyanation.

IV. Dans une communication en préparation de la procédure orale, la Chambre a attiré l'attention de la requérante sur le document D3 (FR-A-2 338 253), cité et commenté

dans la demande en cause, ainsi que sur un document cité et commenté dans D3 lui-même (page 1, lignes 33-38), à savoir :

F. Joo et M.T. Beck, "Formation and Catalytic Properties of Water-Soluble Phosphine Complexes", paru dans "Reaction Kinetics and Catalysis Letters", Vol. 2, N° 3, pages 257-263, 1975 (ci-après, D4).

V. La procédure orale a eu lieu le 27 juillet 2005. La requérante a déposé un nouveau document - J. P. Collman et al., "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", 1987, University Science Books (ci-après, D5). Puis, après la discussion de la nouveauté et de l'activité inventive de l'objet des revendications des requêtes remises avant la procédure orale, la requérante a soumis une nouvelle requête principale en tant que seule requête, comportant 18 revendications. Le libellé de la seule revendication indépendante s'énonce comme suit :

"1. Procédé de préparation de catalyseurs comportant au moins un métal de transition au degré d'oxydation 0, associé à au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate, caractérisé en ce qu'il consiste à réduire par l'hydrogène, en l'absence de monoxyde de carbone, un composé du nickel au moins partiellement à un degré d'oxydation différent de 0, soluble dans l'eau ou capable de passer en solution dans les conditions de la réaction, contenu dans une solution aqueuse contenant au moins une phosphine hydrosoluble monodentate ou bidentate."

VI. Les arguments de la requérante peuvent se résumer ainsi :

- a) Les modifications se fondaient sur la demande d'origine et les revendications modifiées étaient claires.
  
- b) D2 portait sur un procédé d'hydroformylation. Le passage ambigu, à savoir "l'hydrogène et/ou l'oxyde de carbone", se trouvait dans la description de la préparation *in situ* du catalyseur dans un milieu de réaction contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, afin d'obtenir un catalyseur comportant des groupes hydrido/carbonyle. En plus, dans les précurseurs de catalyseur mentionnés dans D2, les métaux de transition étaient déjà à un degré d'oxydation réduit. En fait, ces précurseurs étaient traités avec de l'hydrogène, du CO et une phosphine hydrosoluble simplement pour former les catalyseurs complexes actifs contenant des groupes hydrido/carbonyles. Donc, D2 ne divulguait pas un procédé de préparation d'un catalyseur comportant une réduction du métal de transition contenu dans le précurseur d'un degré d'oxydation plus élevé à 0, en l'absence de CO, pas plus que l'utilisation du nickel telle que revendiquée. Par ailleurs, le nouveau document D5 montrait que les procédés d'hydrocyanation employaient un catalyseur à base de nickel(0) et se distinguaient des procédés d'hydroformylation employant des catalyseurs de rhodium. Par conséquent, D2, interprété correctement, ne pouvait porter atteinte à la nouveauté du procédé faisant l'objet de la seule requête en cause. Il en allait de même avec D1, qui portait sur un procédé d'hydroformylation utilisant des complexes de rhodium.

c) L'état de la technique le plus proche était décrit par D3, lequel portait sur des catalyseurs comportant le même métal de transition et les mêmes phosphines hydrosolubles du catalyseur à préparer par le procédé faisant l'objet de la revendication 1 en cause. En plus, le procédé de D3, contrairement à celui de D2, comportait également la réduction du nickel contenu dans le précurseur de catalyseur du degré d'oxydation +2 à 0. Néanmoins, le procédé de préparation du catalyseur décrit par D3 comportait l'utilisation d'agents réducteurs autres que l'hydrogène. Les réducteurs divulgués par D3 étaient très actifs, mais ils n'étaient viables qu'au stade de laboratoire. En fait, l'utilisation de tels agents réducteurs au stade commerciale était onéreuse et gênante, puisqu'elle conduisait à la formation de sous-produits, lesquels devaient être éliminés par une purge du milieu liquide de réaction, la purge engendrant une perte du milieu de réaction. En outre, la régénération du catalyseur usagé n'était pas aisée.

Ces problèmes avaient été résolus par l'emploi de l'hydrogène comme agent réducteur, lequel permettait d'avoir un milieu de réaction plus propre et une régénération plus aisée du catalyseur usagé dans un milieu non contaminé. Au vu de la petite différence de potentiel électrochimique entre l'hydrogène et le nickel, l'homme de l'art ne pouvait s'attendre à une réussite avantageuse d'un procédé tel que revendiqué, par rapport à celui décrit par D3. Par ailleurs, D4 ne divulguait pas la réduction du nickel par l'hydrogène et la réduction du ruthénium, exemplifiée par D4, à différence de celle du nickel, avait un

potentiel électrochimique beaucoup plus favorable. Donc, l'homme de l'art n'aurait pas envisagé de réduire le nickel par l'hydrogène. En tout cas, même si l'homme de l'art s'attendait à un quelconque effet de réduction du nickel par l'hydrogène, il ne pouvait s'attendre à une réduction permettant l'obtention de catalyseurs actifs à base de Ni(0). Par conséquent, le procédé faisant l'objet de la revendication 1 de la seule requête n'était pas évident.

- VII. La requérante requiert la réformation de la décision de rejet et la délivrance d'un brevet sur la base de la requête principale telle que déposée durant la procédure orale en tant que seule requête. La requérante n'a aucune objection contre la possibilité de renvoyer le cas à l'instance du premier degré pour suite à donner.

### **Motifs de la décision**

1. Le recours est recevable.
2. *Modifications*
  - 2.1 Par rapport aux revendications telles que déposées à l'origine, les revendications de la seule requête en cause comportent les modifications suivantes :
    - 2.1.1 Dans le préambule de la revendication 1, la suppression de la caractéristique "un métal de transition au degré d'oxydation +1". Cette modification n'est que la suppression d'une alternative divulguée en tant que telle à l'origine.



- 2.1.2 Dans la partie caractérisante de la revendication 1, le remplacement de la caractéristique "à traiter par l'hydrogène" par la caractéristique "à réduire par l'hydrogène" et l'inclusion de la caractéristique "un composé du nickel au moins partiellement à un degré d'oxydation différent de 0, soluble dans l'eau ou capable de passer en solution dans les conditions de la réaction, contenu dans". Ces modifications se fondent sur : la page 6, ligne 6, (réduction par l'hydrogène) ; la revendication 3 (composé du nickel) ; la page 5, ligne 29 (au moins partiellement à un degré d'oxydation différent de 0) ; la page 5, lignes 30 à 32 (soluble dans l'eau ou capable de passer en solution dans les conditions de la réaction).
- 2.1.3 La suppression de la revendication 3 d'origine. Cette modification n'est que la conséquence de la restriction à un composé du nickel dans la revendication 1 (point 2.1.2, *supra*).
- 2.1.4 Dans la nouvelle revendication 3, la précision que "le composé du nickel" est choisi parmi les composés tels que mentionnés. Cette précision des composés du nickel à choisir est, elle-aussi, une conséquence des modifications dans la partie caractérisante de la nouvelle revendication 1 (point 2.1.2, *supra*).
- 2.1.5 Une nouvelle numérotation des revendications ainsi qu'une harmonisation de leurs références aux revendications précédentes. Ces modifications sont une conséquence des modifications des revendications 1 et 3.
- 2.2 Par conséquent, les revendications de la seule requête en cause n'ont pas été modifiées de manière que leur

objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle que déposée (article 123(2) CBE).

- 2.3 Les modifications utilisent la terminologie d'origine. En outre, la terminologie des revendications d'origine, au stade de l'examen, n'a pas soulevé des objections de manque de clarté. La Chambre n'a aucun motif pour une position différente. Par conséquent, les exigences de l'article 84 CBE sont satisfaites.
- 2.4 Il s'ensuit que la seule requête maintenue est recevable.

### 3. *Nouveauté*

- 3.1 Le document D2 porte sur un procédé catalytique pour l'hydroformylation d'oléfines, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir ensemble, à température et sous pression élevées, une oléfine, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur comprenant un complexe hydrosoluble d'un métal du groupe du platine dans un milieu réactionnel comprenant une phase aqueuse et une phase organique, ainsi qu'en présence d'un réactif amphiphile (revendication 1).

En particulier, le métal du groupe du platine est choisi parmi le rhodium, le platine, le ruthénium et le palladium (revendication 4) et la phase aqueuse contient une phosphine hydrosoluble en combinaison complexe avec un complexe ou un composé précurseur catalytique d'un métal du groupe du platine (revendication 5). Le métal précieux préféré est le rhodium (revendication 17).

De manière préférentielle, le catalyseur comprend un complexe de carbonyle ou d'hydridocarbonyle d'un métal du groupe platine (revendications 21 et 22).

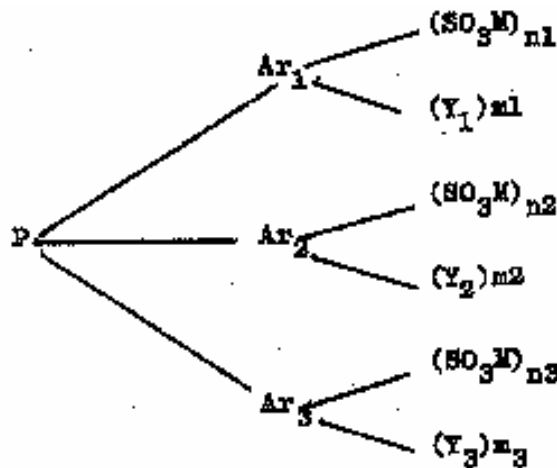
L'expression "un métal du groupe du platine" dans la revendication 1 de D2, vu que le groupe du platine est le group VIII B du système périodique, implique des métaux de transition tels que Fe, Co, Ni, Os et Ir, lesquels cependant ne sont pas mentionnés par D2.

Néanmoins, malgré le fait que la revendication 1 de D2 embrasse l'utilisation du nickel, D2 ne divulgue pas de manière directe et non ambiguë un procédé de préparation de catalyseurs comportant une réduction par l'hydrogène d'un composé du nickel au moins partiellement à un degré d'oxydation différent de 0, le composé du nickel étant soluble dans l'eau ou capable de passer en solution dans les conditions de la réaction, pas plus que ce procédé doit aboutir à un catalyseur de Ni(0).

Par conséquent, le procédé faisant l'objet de la revendication 1 en cause est nouveau par rapport au procédé divulgué par D2.

- 3.2 D1 porte sur un procédé pour la production d'aldéhydes par hydroformylation d'oléfines en présence de catalyseurs complexes de phosphine et de rhodium, solubles dans l'eau (revendication 1). D1, lequel mentionne simplement le rhodium comme métal, n'est donc pas plus pertinent que D2 et, en tous cas, ne saurait porter sur la préparation d'un catalyseur à base de nickel(0). Par conséquent, D1 ne peut lui-même plus porter atteinte à la nouveauté du procédé faisant l'objet de la revendication 1 en cause.

3.3 D3, cité et commenté dans la demande en cause, concerne un procédé d'hydrocyanation d'un composé organique insaturé comportant au moins une double liaison éthylénique, par réaction du composé insaturé avec un composé choisi parmi le groupe comprenant l'acide cyanhydrique et les composés générateurs d'acide cyanhydrique, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'une solution aqueuse d'au moins une phosphine répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle

- Ar<sub>1</sub> Ar<sub>2</sub> et Ar<sub>3</sub> qui peuvent être identiques ou différents représentent des groupements aryles
- Y<sub>1</sub> Y<sub>2</sub> et Y<sub>3</sub> qui peuvent être identiques ou différents représentent des groupements choisis parmi le groupe comprenant
  - . les radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de C
  - . les radicaux alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de C
  - . les atomes d'halogènes
  - . -CN
  - . -NO<sub>2</sub>
  - . -OH
  - . -NR<sub>1</sub> R<sub>2</sub> où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4

atomes de carbone

- M est un reste cationique d'origine minérale ou organique choisi de manière que le composé (I) soit soluble dans l'eau dans le groupe comprenant
  - $H^+$
  - les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux
  - $NH_4^+$
  - $N(R_3 R_4 R_5 R_6)^+$  où  $R_3 R_4 R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents sont choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone et l'hydrogène
  - les autres cations dérivés des métaux dont les sels de l'acide benzène sulfonique sont solubles dans l'eau
  - $m_1 m_2$  et  $m_3$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 5
  - $n_1 n_2 n_3$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 0 et 3 au moins un d'entre eux étant supérieur ou égal à 1 et en ce que la solution aqueuse de phosphine contient un composé d'un métal de transition (revendication 1).

De manière préférée, le métal de transition est le nickel (revendication 9). Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel - solution aqueuse de phosphine et de composé du nickel - un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec le nickel dans les conditions de la réaction (revendication 12, page 4, lignes 35 à 38). Ce réducteur, qui peut être organique ou minéral, est - en tant qu'exemples non limitatifs -

choisi parmi le groupe comprenant le  $\text{BH}_4\text{Na}$ , le  $\text{BH}_4\text{K}$ , la poudre de zinc, le magnésium et les borohydrures solubles dans l'eau (revendication 13 ; page 4, ligne 39 à page 5, ligne 1).

Tous les exemples de préparation d'une solution aqueuse de catalyseur portent sur l'utilisation desdits réducteurs.

Par rapport à D3, le procédé de préparation faisant l'objet de la présente revendication 1 comporte donc un moyen de réduction différent, c'est-à-dire l'hydrogène.

Par conséquent, D3 ne divulgue pas toutes les caractéristiques du procédé tel que revendiqué.

3.4 D4, cité et commenté dans D3, porte lui-aussi sur les solutions de complexes de phosphine solubles dans l'eau.

En particulier, D4 porte sur la réduction de plusieurs métaux de transition, y compris le nickel, dans un milieu constitué par addition d'acide diphénylphosphine-benzène-m-sulfonique (Dpm) à une solution aqueuse acide de plusieurs métaux de transition (premier paragraphe de la page 259). En tant que réducteur, cette partie ne mentionne que le  $\text{NaBH}_4$ .

En outre, D4 divulgue des résultats d'essais d'hydrogénation dans un milieu réactionnel comportant le Dpm et, en tant que métal de transition, du ruthénium. D'après D4, la quantité d'hydrogène absorbée indique que la phosphine a elle-aussi été réduite, en sus du métal (page 260, dernier paragraphe, et page 261).

Donc, D4 ne divulgue aucune réduction du nickel par l'hydrogène et ne saurait, lui non-plus, porter atteinte à la nouveauté de l'objet tel que revendiqué.

3.5 Aucun des documents cités ne divulguant la réduction du nickel par de l'hydrogène dans les conditions de la préparation du catalyseur, le procédé tel que revendiqué est donc nouveau (article 54 CBE).

4. *Renvoi de l'affaire pour suite à donner*

4.1 La seule requête en cause n'a pas fait l'objet de la décision attaquée.

4.2 Bien que l'exigence de nouveauté au vu des documents cités jusqu'à présent soit satisfaite, il n'est pas clair si, au vu des modifications apportées, une recherche ultérieure est nécessaire et, en tout cas, l'activité inventive de l'objet tel que revendiqué n'a pas été examinée. Cela s'applique, en particulier, aux arguments de la requérante concernant la présumée difficulté à la réduction du nickel par l'hydrogène, contrairement à celle du Ru, telle que mentionnée par D4.

4.3 Enfin, la description, au vu des modifications apportées aux revendications, est à remanier.

4.4 Pour ces raisons, conformément à l'article 111(1) CBE, l'affaire est renvoyée à l'instance du premier degré afin de poursuivre la procédure d'examen.

**Dispositif**

**Par ces motifs, il est statué comme suit :**

1. La décision attaquée est annulée.
2. L' affaire est renvoyée à l'instance du premier degré pour suite à donner sur la base de la requête principale telle que déposée durant la procédure orale en tant que seule requête.

**La Greffière :**

**Le Président :**

U. Bultmann

R. Teschemacher