



Europäisches Patentamt  
Beschwerdekammern

European Patent Office  
Boards of Appeal

Office européen des brevets  
Chambres de recours

Veröffentlichung im Amtsblatt	<input checked="" type="checkbox"/> Ja / <input type="checkbox"/> Nein
Publication in the Official Journal	<input checked="" type="checkbox"/> Yes / <input type="checkbox"/> No
Publication au Journal Officiel	<input checked="" type="checkbox"/> Oui / <input type="checkbox"/> Non

017

Aktenzeichen / Case Number / N° du recours : T 118/83

Anmeldenummer / Filing No / N° de la demande : 81 810 186.7

Veröffentlichungs-Nr. / Publication No / N° de la publication : 40 583

Bezeichnung der Erfindung: Hydrazonderivate, Verfahren zu ihrer  
Title of invention: Herstellung und ihre Verwendung  
Titre de l'invention :

Klassifikation / Classification / Classement :

**ENTSCHEIDUNG / DECISION**  
vom / of / du 8. Juli 1986

Anmelder / Applicant / Demandeur :

CIBA-GEIGY AG

Patentinhaber / Proprietor of the patent /  
Titulaire du brevet :

Einsprechender / Opponent / Opposant :

Stichwort / Headword / Référence :

Art. 52(1) und 56 EPÜ  
EPÜ / EPC / CBE "Erfinderische Tätigkeit - Übertragungserfindung"

Leitsatz / Headnote / Sommaire

Europäisches  
Patentamt

Beschwerdekammern

European Patent  
Office

Boards of Appeal

Office européen  
des brevets

Chambres de recours



Aktenzeichen: T 118/83

**E N T S C H E I D U N G**  
der Technischen Beschwerdekammer 3.3.1  
vom 8. Juli 1986

**Beschwerdeführer:**

CIBA-GEIGY AG  
CH - 4002 BASEL

**Vertreter:**

Zumstein, Fritz jun., Dr.  
Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger  
Dipl.-Ing. F. Klingseisen  
Dr. F. Zumstein jun.  
Bräuhausstrasse 4  
D - 8000 MÜNCHEN 2

**Angefochtene Entscheidung:** Entscheidung der Prüfungsabteilung  
004 des Europäischen Patentamts vom  
2. März 1983, mit der die europäische  
Patentanmeldung Nr. 81 810 186.7  
aufgrund des Artikels 97(1) EPÜ  
zurückgewiesen worden ist.

**Zusammensetzung der Kammer:**

**Vorsitzender:** Jahn

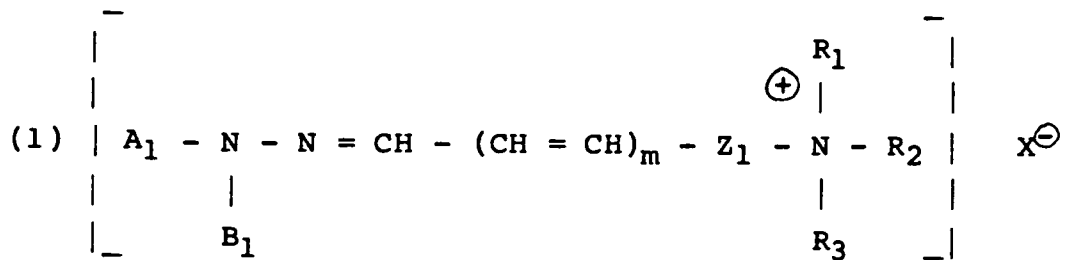
**Mitglied:** Szabo

**Mitglied:** Payraudeau

SACHVERHALT UND ANTRÄGE

- I. Die am 15. Mai 1981 eingegangene und am 25. November 1981 veröffentlichte europäische Patentanmeldung 81 810 186.7 mit der Veröffentlichungsnummer 40 583, für welche die Priorität der Voranmeldung vom 21. Mai 1980 (CH-3962/80) in Anspruch genommen wird, wurde durch die Entscheidung der Prüfungsabteilung 004 des Europäischen Patentamts vom 2. März 1983 auf der Grundlage der ursprünglich eingereichten 11 Patentansprüche unter Berücksichtigung des Änderungsantrags vom 19.08.1982 zurückgewiesen. Ansprüche 1 und 2 hatten folgenden Wortlaut:

"1. Hydrazonderivate, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel



entsprechen, worin

A<sub>1</sub> ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest,

B<sub>1</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist,

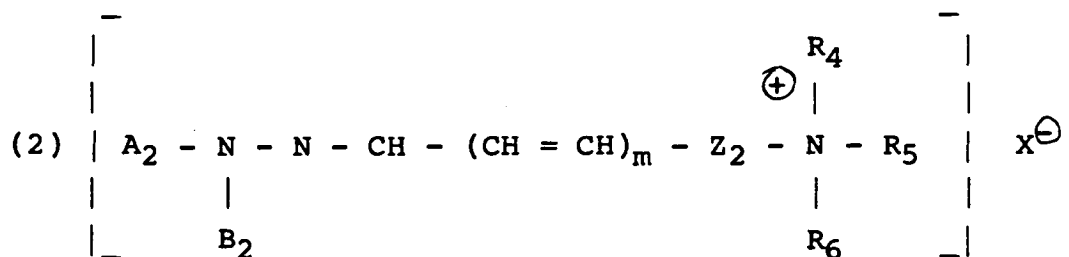
$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Polyoxyalkylen sind,

$Z_1$  gegebenenfalls substituiertes Arylen,

$X^\ominus$  ein Anion und

$m$  0, 1, 2 oder 3 ist".

"2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel



entsprechen, worin

$A_2$  ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

$B_2$  Wasserstoff, gegebenenfalls mit Methoxy, Hydroxyl, Cyano, Halogen, Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Carbonamido substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Methyl oder Methoxy substituiertes Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Alkyl oder

Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Arylteil substituiertes Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist,

$R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Methoxy, Hydroxyl, Cyano, Halogen oder Carbonamido substituiertes Alkyl mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Methyl oder Methoxy substituiertes Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Arylteil substituiertes Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder  $H-(OC_2H_4)-n_1$  sind, worin  $n_1$  1, 2 oder 3 ist,

$Z_2$  gegebenenfalls substituiertes Phenylen ist und

$x^{\ominus}$  und  $m$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben."

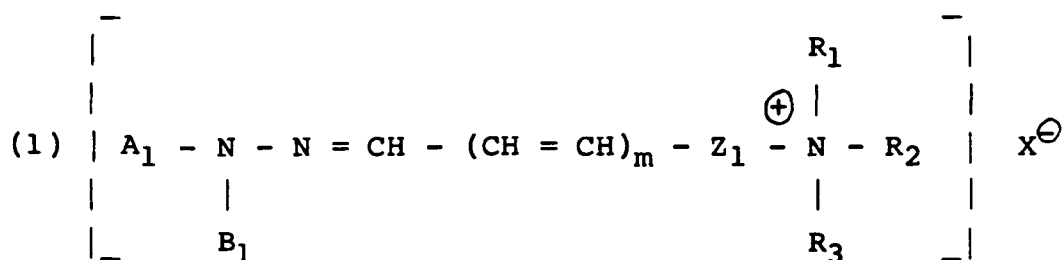
II. Die Zurückweisung wird damit begründet, daß die Ansprüche 1 und 2 nicht als konform mit Art. 84 EPÜ angesehen werden könnten, weil durch die alle Möglichkeiten offen lassende Definition "ggf. substituiert", besonders bezüglich der aromatischen Reste  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $Z_1$  u.  $Z_2$ , eine Vielzahl von Verbindungen umfaßt würden, die die Erfindungsaufgabe offensichtlich nicht lösen könnten. Dabei handele es sich beispielsweise um Substituenten, welche die Funktion der tert.-Aminogruppe blockieren, ferner um solche mit starkem Einfluß auf das chromophore System und schließlich um saure oder anionische Gruppen. Diese Ansprüche seien daher spekulativ und von der Beschreibung nicht gestützt.

III. Gegen die Entscheidung hat die Anmelderin am 26. April 1983 unter Zahlung der Beschwerdegebühr

Beschwerde erhoben und diese am 5. Juli 1983 begründet. Mit der Eingabe vom 6. Juni 1986 wurden neue Patentansprüche vorgelegt, die ggf. vorhandene Substituenten in bestimmter Weise angeben. Obwohl der Zurückweisungsgrund damit ausgeräumt wurde, hat die Kammer von sich aus die erfinderische Tätigkeit des Anmeldegegenstandes in Frage gestellt. Nachdem die Beschwerdeführerin einen neuen Anspruch, den Anspruch 11, aufgestellt hatte, der auf UV-Strahlung absorbierende Masken gerichtet war, hat die Kammer eine Recherche auf diesen Gegenstand hin veranlaßt und acht neue Dokumente ins Verfahren eingeführt, die - nach vorläufiger Auffassung der Kammer - den Anmeldegegenstand nahelegen sollen.

IV. Schließlich überreichte die Beschwerdeführerin in der mündlichen Verhandlung am 8. Juli 1986 neue Patentansprüche 1 bis 7, die ausschließlich auf Verfahren zur Herstellung solcher Masken gerichtet waren. Anspruch 1 hat folgenden Wortlaut:

1. Verfahren zur Herstellung einer UV-Strahlung absorbierenden Maske, bei dem man ein saures photopolymerisierbares Polymer bildmäßig belichtet, anschließend entwickelt und an den belichteten Stellen gleichzeitig oder nach der Entwicklung mit einem kationischen Hydrazonderivat der folgenden Formel behandelt:



worin

- A<sub>1</sub> ein gegebenenfalls mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder Halogen substituierter aromatischer Rest,
- B<sub>1</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls mit Methoxy, Hydroxyl, Cyano, Halogen, Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Carbonamido substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 oder 2 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ringkohlenstoffatomen, gegebenenfalls im Arylteil mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Naphthyl oder gegebenenfalls mit Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Phenyl ist,
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Methoxy, Hydroxy, Cyano, Halogen oder Carbonamido substituiertes Alkyl mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Methyl oder Methoxy substituiertes Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ringkohlenstoffatomen, gegebenenfalls im Phenylteil mit Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Polyxylalkylen sind,
- Z<sub>1</sub> gegebenenfalls mit Hydroxyl, Cyano, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Arylen,
- X<sup>⊖</sup> ein Anion einer gegebenenfalls mehrbasischen Mineralsäure, und

m 0, 1, 2 oder 3 sind.

v. Zur Begründung führte die Beschwerdeführerin letztlich folgendes aus:

- (a) Was den nächstkommenden Stand der Technik, nämlich die UV-absorbierenden Verbindungen nach DE-A-1 568 725 (1), betreffe, müsse anerkannt werden, daß die Erfindung zwei anionische Gruppen durch eine einzige kationische Gruppe ersetze. Die Aufgabe sei nicht nur, bloß einen UV-absorbierenden Effekt zu erzielen, sondern auch diesen Effekt mit einem Wirkungsgrad, d.h. einer optischen Dichte von mindestens 3.0, vorzugsweise höher als 5.0 logarithmische Einheiten zu erreichen, auch wenn zusätzlich normale Farbstoffe in wesentlichen Mengen anwesend seien, die die Kopplungskapazität des Polymers verringerten.
- (b) Es sei üblich, unter normalen Bedingungen eine optische Dichte bis 3.0 zu verwirklichen, aber die hohe Dichte in den erfindungsgemäß hergestellten Masken sei, unter solchen Umständen, unerwartet. Es müsse angenommen werden, daß solcher Erfolg auf das besonders tiefe Eindringen des kationischen Mittels in das vernetzte oder unernetzte Polymer zurückgehe. Das Ergebnis sei schon deshalb eigenartig und überraschend, weil die einzige Entgegenhaltung, die eine Kupplung einer UV-absorbierenden basischen Verbindung mit einem sauren Polymer beschreibe (US-A-3 164 468 (2)), erst eine Hydrolysierung der Anhydridgruppen an der Oberfläche eines nicht photopolymerisierbaren Polymeres empfehle und daher nur eine verminderte Möglichkeit für Koppeln und optische Dichte schaffe.

- VI. Die Beschwerdeführerin beantragt, die Entscheidung aufzuheben und ein Patent mit der in der mündlichen Verhandlung überreichten Ansprüchen 1 bis 7 und einer daran anzupassenden Beschreibung zu erteilen.

#### ENTSCHEIDUNGSGRÜNDE

1. Die Beschwerde entspricht den Artikeln 106 bis 108 und Regel 64 EPÜ; sie ist daher zulässig.
2. Die geltende Fassung der Ansprüche ist in formeller Hinsicht nicht zu beanstanden, weil sie in den ursprünglichen Unterlagen ihre ausreichende Stütze findet. Anspruch 1 ergibt sich durch Zusammenfassung bestimmter bevorzugter Merkmale der ursprünglichen Ansprüche 1 bis 3 und 11 und der Beschreibung (vgl. S. 2, Z. 25 bis S. 3, Z. 6, S. 3, Z. 17 bis 25, S. 4, Z. 3 und 4, S. 10, Z. 26 bis S. 11, Z. 4, und S. 11, Z. 9 bis 24). Die neuen Unteransprüche beziehen sich auf ursprüngliche Ansprüche 4 bis 7.
3. Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer UV-Strahlung absorbierenden Maske unter Verwendung bestimmter aromatischer kationischen Hydrazonderivate. Ein solches Verfahren konnte bei der Recherche nicht ermittelt werden. Die anmeldungsgemäße technische Aufgabe ist daher darin zu sehen, erstmals solche Masken herzustellen. Nach den glaubhaften Angaben der Beschwerdeführerin in der mündlichen Verhandlung müssen praxisgerechte UV-absorbierende Masken, selbst bei Mitverwendung von Farbstoffen eine optische Dichte von etwa 3 besitzen.
4. Diese Aufgabe wird nach der Anmeldung dadurch gelöst, daß man ein saures photopolymerisierbares Polymer bildmäßig belichtet, dann entwickelt und an den belichteten Stellen

mit Hydrazonderivaten der im Anspruch 1 näher bezeichneten Zusammensetzung behandelt. Bei dieser Behandlung tritt eine Koppelung zwischen dem Absorber und der polymeren Matrix ein.

Tatsächlich bringt die Behandlung solcher Masken mit in der Kopier- und Drucktechnik üblichen UV-Strahlen (d.h. Maxima bei 355-375 nm), ungewöhnlich hohe, über 5,0 liegende optische Dichtewerte (vgl. S. 23, Tabelle 3). Gleichzeitig ist der Dichtewert im gesamten UV-Spektralbereich (z.B. von 315 bis 410 nm) noch immer über 3,0 (vgl. S. 23, Tabelle 3), auch wenn zusätzlich 2 bis 3,5-mal soviel Farbstoff gleichzeitig verwendet wird (vgl. Beispiele 6 und 7). Es ist daher glaubhaft, daß die beanspruchte Erfindung die technische Aufgabe tatsächlich löst.

Es ist auch nicht streitig, daß das beanspruchte Verfahren am angezogenen Stand der Technik nicht vorbeschrieben, also neu ist.

5. Es ist weiter zu untersuchen, ob der Anmeldungsgegenstand auf erfinderischer Tätigkeit beruht. Hierbei ist zu fragen, ob einerseits das Wissen um die Fähigkeit der in (1) beschriebenen Grundstruktur, UV-Strahlung zu absorbieren und andererseits die Kenntnis aus (2) von der Herstellung gefärbter Marken durch Koppeln entsprechender Farbstoffe an ein Polymeres den Fachmann zu der anmeldungsgemäß gefundenen Aufgabenlösung angeregt hätte.
6. In (1) sind bereits Hydrazonderivate gleicher Grundstruktur beschrieben. Diese unterscheiden sich von den anmeldungsgemäß verwendeten kationischen Verbindungen in den Substituenten. Die Hydrazone nach (1) besitzen zwei "salzbindende" Gruppen im Molekül. Dieser Begriff wird in

der umfangreichen Beschreibung ausschließlich durch Sulfo- und Carboxyreste erläutert (vgl. Seite 4, die letzten 3 Zeilen, Seite 7, Zeile 3, die Auflistung von Ausgangsstoffen auf Seiten 7 bis 11 sowie sämtliche Beispiele). Die bekannten Hydrazone absorbieren UV-Strahlung, besonders im Bereich von 290 bis 350 nm (vgl. Seite 3, Absatz 2) und sind in erster Linie zum Schutz der menschlichen Haut vor schädlicher Strahlung vorgesehen (vgl. Seiten 1 - 3 und Beispiele A und B). Daneben kann auch gefärbtes Gewebe vor der Bleichwirkung des Sonnenlichts geschützt werden (Beispiel C).

7. Es war ferner aus US-A-3 164 468 (2) bekannt, z.B. aromatische Diazoniumfarbstoffe, die eine tert.-Ammoniumgruppe enthalten, mit Polymeren zu koppeln, die anionische Säuregruppen tragen, um aktinisches Licht absorbierende Masken herzustellen (vgl. Spalte 1, Zeile 69 - Spalte 2, Zeile 16). Jedoch bilden die Polymere dieser Entgegenhaltung ihre Säuregruppen durch Hydrolyse entsprechender Anhydridgruppen nach Belichtung und sind nicht selbst photopolymerisierbar.

Schließlich ist aus DE-A-2 626 769 (3) bekannt, kationische Farbstoffe mit photopolymerisierbaren Polymeren zur Herstellung eines gefärbten Reliefbildes zu koppeln (vgl. Seite 111).

8. Es fragt sich daher, ob es unter diesen Umständen nahelag, die anionischen, UV-Strahlung absorbierenden Hydrazon-derivate nach (1) mit kationischen Gruppen zu modifizieren und dann zur Maskenbildung gerade mit photopolymerisierbaren Polymeren zu koppeln. Obschon diese Modifikation, welche die für die UV-Absorption bestimmende Hydrazonstruktur nach (1) nicht veränderte, die Beibehaltung dieser Absorptionseigenschaften erwarten ließ, waren doch

keine Voraussagen hinsichtlich der für die Qualität von UV-Marken maßgeblichen Eigenschaften möglich. Diese sind u.a. darin zu sehen, daß in den nur einige Mikrometer dicken Masken auch mit den in Kopier- und Druckverfahren üblichen UV-Lampen eine hohe optische Dichte erzielt wird.

9. Angesichts dieser spezifischen, ambitionierten Anforderung kann die Lehre nach (1) über die Eignung der Hydrazone als UV-Absorber im vornehmlich kosmetischen Bereich nicht als Anregung zu Versuchen angesehen werden, diese auf eine Verwendungsmöglichkeit in UV-Masken zu testen; denn die Hydrazonderivate in der ursprünglichen anionischen Form nach (1) sollten ja lediglich die Haut gegen UV-Strahlen des natürlichen Sonnenlichts schützen, ohne daß es auf minimale Schichtdichte ankam.
10. Um die für die UV-Masken erforderliche hohe optische Dichte zu erhalten, müssen die Absorber die Fähigkeit besitzen, durch die Oberfläche in die Polymerstruktur weitestgehend einzudringen, um dort in hoher Konzentration gebunden zu werden. Von der Einfärbung der gleichen Polymeren mit kationischen sichtbaren Farbstoffen gemäß (3) konnte man nicht abschätzen, in welchem Maße die Hydrazonderivate nach (1) nach Umwandlung in die anmeldungsgemäß vorgenommene kationische Form in das Basispolymere gekoppelt werden, um die erforderliche hohe optische Dichte zu erreichen.
11. Was das Koppeln betrifft, kann man von einer einzigen quaternären Ammoniumgruppe - wie bei der vorliegenden Anmeldung - weniger erwarten als von zwei anionischen Säuregruppen in ansonst gleicher Grundstruktur nach (1). Zudem kann auch die Natur der Gruppe das Eindringen in die Schichten beeinflussen. Es ist daher besonders über-

raschend, daß die erforderliche Konzentration der Hydrazonderivate in der Maske dann erzielt werden kann, wenn die Verbindung mit einer mehrfachen Menge zusätzlicher Farbstoffe, einschließlich kationischer Farbstoffe, im Wettbewerb steht (vgl. Beispiele 6 und 7).

12. Der Austausch der aus (1) bekannten Säuregruppen durch die anmeldungsgemäß vorgesehene quaternäre Ammoniumgruppe war auch kein einfacher Ersatz eines Substituenten durch sein Äquivalent, vielmehr wird der ionische Charakter der Hydrazone nach (1) ins Gegenteil verkehrt. Bei dieser Modifikation und der weiteren Auswahl des Polymers bestand auch keine Einbahnstraßensituation für den Fachmann, weil andere basische und kationische, die UV-Strahlung absorbierende Mittel, im Handel zur Verfügung standen (vgl. S. 23, Verbindung 117, und Tabelle 3, Zeilen D), ohne daß diese die hohe optische Dichte liefern. Ein Ersatz der beiden Komponenten der Maske gemäß (2) durch Hydrazonderivate und photopolymerisierbare Polymere (vgl. "Analoger Ersatz", in "Formmassen/BAYER, T. 192 /82, AB1. 9/1984, 415) kann nicht als naheliegend betrachtet werden, weil weder die funktionellen Koppelungsgruppen noch die Strukturen, die das Eindringen des Absorptionsmittels in die Polymerschicht beeinflussen, eine so weitgehende Ähnlichkeit zeigen, daß man die notwendige optische Dichte erwarten konnte. Der Gegenstand des Anspruchs 1 beruht daher auf erfinderischer Tätigkeit. Die Unteransprüche werden von der Patentfähigkeit des Hauptanspruchs getragen.


ENTSCHEIDUNGSFORMEL

Aus diesen Gründen wird wie folgt entschieden:

1. Die angefochtene Entscheidung wird aufgehoben.
2. Die Sache wird an die Prüfungsabteilung zurückverwiesen, mit der Auflage, ein europäisches Patent auf der Grundlage der in der mündlichen Verhandlung am 8. Juli 1986 überreichten Patentansprüche 1 bis 7 und einer daran anzupassenden Beschreibung zu erteilen.

Der Geschäftsstellenbeamte

Der Vorsitzende

 24/9  
18



