

Veröffentlichung im Amtsblatt	Ja/Nein
Publication in the Official Journal	Yes/No
Publication au Journal Officiel	Oui/Non



Aktenzeichen / Case Number / N° du recours :

T 109/85

Anmeldenummer / Filing No / N° de la demande :

80 102 425.8

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

20 952

Bezeichnung der Erfindung:

Title of invention:

Titre de l'invention :

Verfahren zur Herstellung von Epsilon-  
Caprolacton aus Cyclohexanon und Per-  
propionsäure

Klassifikation / Classification / Classement :

C 07 D 313/04

### ENTSCHEIDUNG / DECISION

vom / of / du

11. Dezember 1986

Anmelder / Applicant / Demandeur :

Patentinhaber / Proprietor of the patent /  
Titulaire du brevet :

1. BAYER (Beschwerdegegner)  
2. DEGUSSA

Einsprechender / Opponent / Opposant :

ATOCHEM (Beschwerdeführer)

Stichwort / Headword / Référence :

EPU / EPC / CBE

Art. 56

Kennwort / Keyword / Mot clé :

"Erfinderische Tätigkeit -  
Mehrstufenverfahren, nicht vorherseh-  
bare Ausbeutesteigerung"

Leitsatz / Headnote / Sommaire



Aktenzeichen: T 109/85

ENTSCHEIDUNG  
der Technischen Beschwerdekammer 3.3.2  
vom 11. Dezember 1986

Beschwerdeführer: ATOCHEM S.A. Courbevoie  
Cedex 22  
F-92091 Paris La Défense

Vertreter:

Beschwerdegegner: (Patentinhaber)

1. BAYER AG, Zentralbereich Patente,  
Marken und Lizenzen  
Bayerwerk  
D-5090 Leverkusen 1
2. DEGUSSA Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstraße 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1

Vertreter:

Angefochtene Entscheidung: Entscheidung der Einspruchsabteilung  
des Europäischen Patentamts vom  
7.3.1985, mit der der Einspruch gegen  
das europäische Patent Nr. 20 952  
aufgrund des Artikels 102 (2) EPÜ  
zurückgewiesen worden ist.

Zusammensetzung der Kammer:

Vorsitzender: P. Lançon  
Mitglied: S. Schödel  
Mitglied: E. Persson

### Sachverhalt und Anträge

- I. Auf die am 5. Mai 1980 mit deutscher Priorität vom 19. Mai 1979 (DE-29 20 436) angemeldete europäische Patentanmeldung 80 102 425.8 ist am 10. November 1982 das europäische Patent 20 952 auf der Grundlage von neun Ansprüchen erteilt worden.

Anspruch 1 lautete:

Verfahren zur Herstellung von  $\epsilon$ -Caprolacton durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Perpropionsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine Lösung von Perpropionsäure in einem organischen Lösungsmittel, das mindestens 15°C unterhalb des Siedepunktes von Propionsäure siedet, mit Cyclohexanon im Molverhältnis Cyclohexanon:Perpropionsäure wie 1,1 - 5:1 bei Temperaturen von 10-80°C umsetzt,
- b) das erhaltene, im wesentlichen aus  $\epsilon$ -Caprolacton, Cyclohexanon, Propionsäure und organischem Lösungsmittel bestehende Reaktionsgemisch einer ersten Destillationseinheit zuführt, wo das organische Lösungsmittel für die Propionsäure als Destillat wiedergewonnen wird,
- c) das Sumpfprodukt der ersten Destillationseinheit in eine zweite Destillationseinheit eingibt, wo die Propionsäure zusammen mit in Stufe (a) nicht umgesetztem Cyclohexanon als Kopfprodukt gewonnen wird und  $\epsilon$ -Caprolacton sowie gegebenenfalls hochsiedende Anteile getrennt voneinander unterhalb des Einlaufes aus dieser zweiten Destillationseinheit abgezogen werden und

d) das aus Propionsäure und Cyclohexanon bestehende Destillat der zweiten Destillationseinheit in eine dritte Destillationseinheit überführt, wo ein aus Propionsäure und Cyclohexanon bestehendes Gemisch erhalten und als Destillat Propionsäure wiedergewonnen wird.

II. Gegen die Patenterteilung hat die Beschwerdeführerin (Einsprechende) mit dem am 15. Juli 1983 eingegangenen Schriftsatz Einspruch erhoben und den Widerruf des Patents in vollem Umfange wegen fehlender Neuheit und erfinderischer Tätigkeit beantragt. Zur Stütze ihres Vorbringens hat sie u.a. auf folgende Druckschriften verwiesen:

- (1) FR-A- 1 490 173
- (2) BE-A- 691 391
- (3) FR-A- 2 309 525

III. Durch Entscheidung vom 7. März 1985 hat die Einspruchsabteilung den Einspruch zurückgewiesen und dies im wesentlichen damit begründet, daß der Anmeldungsgegenstand neu und erfinderisch sei. In keiner der entgegengehaltenen Druckschriften sei die Umsetzung von Cyclohexanon mit Perpropionsäure zu  $\epsilon$ -Caprolacton in einem organischen Lösungsmittel, das den im Anspruch 1 genannten Bedingungen genügt, und die Art der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches beschrieben. Die Ausbeute an  $\epsilon$ -Caprolacton, bezogen auf eingesetzte Percarbonsäure und Cyclohexanon, liege höher als bei den bisher bekannten Verfahren. Dies sei überraschend und spreche für die erfinderische Tätigkeit. Im Zusammenhang mit der Diskussion um die Ausbeute ist noch die Entscheidung "Toluoloxidation/STAMICARBON" T 38/84 - AB1 1984, 368 zitiert worden.

IV. Gegen diese Entscheidung hat die Beschwerdeführerin am 6. April 1985 unter gleichzeitiger Entrichtung der vorge-

schriebenen Gebühr Beschwerde erhoben und diese mit Schriftsatz vom 19. April 1985, eingegangen am 26. April 1985, begründet.

Die Verwendung von organischen Percarbonsäurelösungen bei der fraglichen Reaktion - so die Beschwerdeführerin - sei grundsätzlich schon aus (1) und (2) bekannt; der Einsatz sei nicht aus Gründen mangelnder Effizienz, sondern aus wirtschaftlichen und sicherheitstechnischen Gründen problematisch gewesen.

Bei Verwendung von wäßrigen Percarbonsäurelösungen führe die Instabilität der Lactone gegenüber Wasser und Säuren zur Bildung von Nebenprodukten; deren Menge sei mittlerweile durch entsprechende Maßnahmen eingegrenzt worden; mit Peressigsäure komme man auf  $\epsilon$ -Caprolacton-Ausbeuten von bis zu 96% (bezogen auf das Oxydationsmittel; (2), Tabelle I, Versuch 5).

Angesichts der Tatsache, daß die Anwesenheit von Wasser und Säure im Reaktionsgemisch sich nachteilig auf die Lactonausbeute auswirke, sei klar gewesen, daß nicht-wäßrige Percarbonsäurelösungen bessere Ausbeuten erbrächten als wäßrige und daß in Analogie zu den Beispielen 1, 2 und 4 von (1) nicht-wäßrige Perpropionsäure ein günstigeres Resultat als nicht-wäßrige Peressigsäure liefern würde.

Unter Berücksichtigung von (3) habe es keine Probleme mehr bei der Durchführung der Baeyer-Villinger-Oxydation in organischem Medium geben können.

Auf die Entscheidung T 38/84 eingehend ist die Beschwerdeführerin der Ansicht, daß sich der Anmeldungsgegenstand wegen der geringen Ausbeutedifferenz in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik ableite.

Die Beschwerdegegnerin (Patentinhaberin) hat mit dem am 11. September 1985 eingegangenen Schriftsatz darauf geantwortet.

Sie steht auf dem Standpunkt, daß weder (1) und (2) noch (3) etwas über die Eignung von organischen Lösungen der Perpropionsäure bei der Oxydation des Cyclohexanons zu  $\epsilon$ -Caprolacton aussagen könnten. In (1) kämen wäßrige Lösungen aliphatischer  $C_2$ - $C_4$ -Percarbonsäuren zur Anwendung; in (2) arbeite man durchwegs mit wäßriger "Gleichgewichts-Peressigsäure"; Perpropionsäure werde nicht erwähnt. (3) zeige nur auf, wie man wasserfreie Lösungen von Percarbonsäuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen herstellen könne und erwähne beiläufig, daß man diese u.a. auch bei der Oxydation von cyclischen Ketonen zu Lactonen verwenden könne.

Die Behauptung, daß die Ergebnisse des Standes der Technik für eine Verwendung von Perpropionsäure sprächen, treffe nicht zu.

Während man mit wäßriger Perpropionsäure auf eine Caprolactonausbeute von 82,5% komme, liege diese mit wäßriger Peressigsäure teils niedriger, teils aber auch höher; die mit Perisobuttersäure erzielte sei ebenfalls besser ((1) Beispiele 1 bis 5; (2), Tabelle I).

Bezüglich nicht-wäßriger organischer Percarbonsäurelösungen sei in (2) nichts weiter vermerkt, als daß man für den vorgesehenen Zweck bereits Peressigsäure in Aceton oder in Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet habe (Seite 1 Abs. 2).

Das erfindungsgemäße Verfahren sei dem des nächstvergleichbaren Standes der Technik ausbeutemäßig sowohl in Bezug auf eingesetzte Propionsäure als auch in Bezug auf eingesetztes Cyclohexanon deutlich überlegen; die erzielte

Ausbeute liege auch noch über derjenigen, welche bestenfalls mit wäßriger Peressigsäure erhalten werde (vorliegende Beispiele 1 und 2; ((1) Beispiel 4; (2) Tabelle I; Tabelle eingegangen als Anlage zum Schriftsatz vom 11. September 85, letzte Spalte).

Auf die übrigen, die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches betreffenden Merkmale des Anspruchs 1 gehe die Beschwerdebegründung nicht ein.

- V. Die Beschwerdeführerin beantragt die Versagung des Patents.

Die Beschwerdegegnerin beantragt die Zurückweisung der Beschwerde und die Aufrechterhaltung des Patents; hilfsweise beantragt sie mündliche Verhandlung.

#### Entscheidungsgründe

1. Die Beschwerde entspricht den Artikeln 106 bis 108 sowie Regel 64 EPÜ und ist daher zulässig.
2. Die Anmeldung betrifft nach dem Hauptanspruch ein Mehrstufenverfahren zur Herstellung von Epsilon-Caprolacton aus Cyclohexanon und Perpropionsäure (= PPS).
3. Dem Anmeldungsgegenstand am nächsten steht (1), wo im experimentellen Teil die als Baeyer-Villinger-Umlagerung bezeichnete Oxydation am Beispiel der Umsetzung von Cyclohexanon (4 mol) mit wäßriger PPS (2 mol) bei 60°C beschrieben ist (vgl. Beispiel 4). Aus dem Reaktionsgemisch destilliert man zunächst das Dreiergemisch Cyclohexanon, Propionsäure und Wasser und gewinnt dann durch Rektifikation über eine weitere Kolonne als höchstsiedende Kompo-

nente Caprolacton. Die Ausbeute an Caprolacton beträgt 82,5% der Theorie.

Nachteilig bei diesem und anderen bekannten, in wäßrigem Medium durchgeführten Oxydationsverfahren ist, daß das Lacton zur Bildung von Nebenprodukten und Polymeren neigt.

4. Die Aufgabe, die der Anmeldung zugrunde liegt, besteht demgegenüber darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Caprolacton auf der Basis von Cyclohexanon und PPS zur Verfügung zu stellen.

Das Ziel wird auf dem im Anspruch 1 skizzierten Weg erreicht; dabei werden, vereinfacht wiedergegeben, die folgenden Stufen durchlaufen:

a) Umsetzung von Cyclohexanon mit PPS in einem organischen Lösungsmittel, dessen Siedepunkt unter 126°C liegt;

b) Destillation des Caprolacton, Cyclohexanon, Propionsäure (Kp 141°C) und organisches Lösungsmittel enthaltenen Reaktionsgemisches zwecks Abtrennung des Lösungsmittels (erste Destillation) und

c) Destillation des Sumpfprodukts, wobei Caprolacton im Seitenstrom abgezogen wird (zweite Destillation).

Nach den experimentellen Befunden - die unwidersprochen geblieben sind - liegen die nach den Beispielen 1 und 2 des Streitpatents erzielten Ausbeuten an Caprolacton mit 96,5 bzw. 97,5% bezogen auf PPS, erheblich über derjenigen des nächstvergleichbaren Beispiels 4 aus ((1)), wo die Ausbeute mit 82,5% angegeben ist. Auf Cyclohexanon bezogen ergeben sich noch deutlichere Unterschiede: während sich

aus (1) Beispiel 4 eine Caprolacton-Ausbeute von nur 41,2% errechnet (Tabelle, eingegangen am 11. September 85), liegt diese in den Beispielen 1 und 2 des Streitpatents bei 95,2% bzw. 97,5%. Der Reinheitsgrad des anmeldungsgemäß erhaltenen Zielprodukts ist praktisch nicht mehr zu überbieten (99,7%; 99,95%).

5. Ein Mehrstufenverfahren zur Herstellung von Caprolacton mit allen im kennzeichnenden Teil des Hauptanspruchs aufgeführten Merkmalen ist keiner der der Kammer vorliegenden Druckschriften zu entnehmen. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist mithin neu i.S.v. Art. 54 EPÜ. Dieser Sachverhalt ist auch von der Beschwerdeführerin nicht bestritten worden, so daß sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen.
6. Bei der Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit hat man von (1), Beispiel 4 auszugehen und zu untersuchen, inwieweit diese und die sonstigen Entgegenhaltungen das anmeldungsgemäße Verfahren nahelegen (Art. 56 EPÜ).
- 6.1 Nach der in (2) offenbarten Methode erhält man Caprolacton, wenn man auf Cyclohexanon eine wässrige "Gleichgewichts-Peressigsäure" einwirken läßt, welche letztere aus Essigsäure und wässrigem Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Säurekatalysators gebildet wird; wesentlich ist dabei, daß unmittelbar nach Beendigung der Oxidation das Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

Von PPS ist in dieser Entgegenhaltung keine Rede.

Auch der allgemeine Hinweis in (2), Seite 1, Abs. 1 hilft nicht weiter, denn er besagt nur, daß man bei der in Rede stehenden Oxidation schon mit organischen Persäuren in wasserfreier Lösung, d.h. Peressigsäure in Aceton oder in Ethylacetat gearbeitet hat.

- 6.2 Nicht viel anders verhält es sich mit (3). Im Text der Patentschrift, welche sich mit der Herstellung von praktisch wasserfreien C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Percarbonsäure-Lösungen in einem organischen Lösungsmittel beschäftigt, wird auf die zunehmende Bedeutung von Percarbonsäuren bei Oxidationsreaktionen, so bei der Überführung von cyclischen Ketonen in Lactone, hingewiesen (Seite 1, Abs. 2 und 3). In dem einzigen Beispiel ist zwar die Zubereitung einer benzolischen PPS-Lösung beschrieben.

Nichts deutet aber darauf hin, daß man gerade mit Hilfe einer solchen oder ähnlichen organischen PPS-enthaltenden Lösung dem anvisierten Ziel, das darin besteht, die Herstellung von Caprolacton aus Cyclohexanon zu optimieren, näher kommen würde.

- 6.3 Nicht überzeugen kann ferner die Behauptung, daß sich aufgrund der Ausbeuten in (1), Beispiele 1, 2 und 4 eine Präferenz für PPS ergebe und daß beim Arbeiten in nicht-wässrigen Systemen an sich keine Ausbeuteprobleme aufgetreten seien, womit die Beschwerdeführerin offenbar zum Ausdruck bringen wollte, daß es nahegelegen habe, unter Einbeziehung von (3) die Arbeitsweise nach dem Streitpatent zu entwickeln.

Das Gegenteil ist der Fall. Ein Blick auf die Beispiele 3 und 5 von (1) zeigt nämlich, daß mit Peressigsäure und Perisobuttersäure jedenfalls im wässrigen System höhere Caprolacton-Ausbeuten erzielbar sind - nämlich 90,5 % und 85 % - als mit Perpropionsäure (82,5 %). Diese Information war eher geeignet, den Fachmann davon abzuhalten, PPS als Oxydationsmittel noch weiter in Betracht zu ziehen oder gar Versuche damit - gleichgültig ob in wässrigem oder organischem Medium - anzustellen.

- 6.4 Dessen ungeachtet ist es der Beschwerdegegnerin, wie schon im Abschnitt 4 dargelegt, gelungen, mit diesem wenig Erfolg versprechenden Oxidationsmittel die Ausbeute an dem begehrten, technisch wichtigen Caprolacton sprunghaft zu steigern, d.h. die des "Vergleichsbeispiels 4" aus (1), bezogen auf PPS und auf Cyclohexanon, erheblich zu überbieten und den Verfahrensablauf, insbesondere was sicherheitstechnische Probleme anbelangt, störungsfrei zu gestalten (vorl. Beschreibung Sp. 12, Abs. 1).

Es erübrigt sich, auf die in diesem Zusammenhang zitierte Entscheidung "Toluoloxidation/STAMICARBON" - T 38/84, ABl. 1984, 368 einzugehen, die nur dann ins Blickfeld gerückt wäre, wenn eine zahlenmäßig geringe Ausbeuteverbesserung eines großtechnischen Verfahrens zur Debatte gestanden hätte.

- 6.5 Mit der bei Stufe b) des anmeldungsgemäßen Verfahrens beginnenden, besonderen Aufarbeitung des Caprolacton, Cyclohexanon, Propionsäure und organisches Lösungsmittel enthaltenden Reaktionsgemisches hat sich die Beschwerdeführerin nicht weiter kritisch auseinandergesetzt. Diese besteht im wesentlichen aus zwei Destillationsvorgängen und hat - anders als bei (1) - den Zweck, das organische Lösungsmittel, welches wenigstens 15°C unterhalb Propionsäure sieden soll, als erstes zurückzugewinnen und dann Cyclohexanon/Propionsäure gemeinsam abzutrennen; das Zielprodukt wird in hochreiner Form als Seitenstrom der zweiten Kolonne entnommen. Auf diese Weise erhält man die Ausgangsstoffe problemlos in wiederverwertbarer Form zurück; belastende Koppel- und Nebenprodukte fallen praktisch nicht an.

7. Zusammenfassend ist festzustellen, daß vom angezogenen Stand der Technik keine Anregung ausgeht, die den Fachmann dazu geführt hätte, die bekannte "wässrige PPS-Methode"

zur Herstellung von Caprolacton im Sinne des geltenden Hauptanspruchs abzuwandeln und sie - aufgabengemäß - zu verbessern.

8. Nach alledem beruht Anspruch 1 auf erfinderischer Tätigkeit; er trägt auch die Patentfähigkeit der darauf rückbezogenen Unteransprüche, die sich auf besondere Ausführungsarten der Erfindung beziehen.

Bei dieser Sachlage brauchte auf den Hilfsantrag der Beschwerdegegnerin nicht eingegangen zu werden.

#### Entscheidungsformel

**Aus diesen Gründen wird entschieden:**

Die Beschwerde wird zurückgewiesen.

*hür*  
*10*

*R. G.*

*[Signature]*