

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 427/86 - 3.3.1

Anmeldenummer / Filing No / N° de la demande : 81420139.8

Veröffentlichungs-Nr. / Publication No / N° de la publication : 0049674

Bezeichnung der Erfindung: Procédé de préparation d'esters par carbonylation
Title of invention: de composés monooléfiniques
Titre de l'invention :

Klassifikation / Classification / Classement : C07C 69/24

ENTSCHEIDUNG / DECISION

vom / of / du 8 juillet 1988

Anmelder / Applicant / Demandeur :

Patentinhaber / Proprietor of the patent / RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE
Titulaire du brevet :

Einsprechender / Opponent / Opposant : HÜLS AG

Stichwort / Headword / Référence :

EPÜ / EPC / CBE Art. 54(3), 56

Schlagwort / Keyword / Mot clé : "Divulgation générique - Sélection"
"Activité inventive - Oui"

Leitsatz / Headnote / Sommaire

Europäisches
Patentamt

Beschwerdekammern

European Patent
Office

Boards of Appeal

Office européen
des brevets

Chambres de recours



N° du recours : T 427/86- 3.3.1

D E C I S I O N
de la Chambre de recours technique 3.3.1
du 8 juillet 1988

Requérante : Hüls Aktiengesellschaft
(Opposant) Postfach 1320
 D-4370 Marl 1

Mandataire :

Adversaire : Rhône-Poulenc Chimie de Base
(Titulaire du brevet) 25, Quai Paul Doumer
 F-92408 Courbevoie Cédex

Mandataire : Varnière-Grange, Monique
 RHONE-POULENC INTERSERVICES
 Service Brevets Chimie
 Centre de Recherches de Saint-Fons
 B.P. 62
 F-69192 Saint-Fons Cédex

Décision attaquée : Décision de la division d'opposition de l'Office européen des brevets du 26 septembre 1986 par laquelle l'opposition formée à l'égard du brevet n° 0049674 a été rejetée conformément aux dispositions de l'article 102(2) CBE.

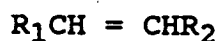
Composition de la Chambre :

Président : K. Jahn
Membres : C. Gérardin
 C. Payraudeau

Exposé des faits et conclusions

- I. La demande de brevet européen n°81 420 139.8, déposée le 28 septembre 1981, pour laquelle a été revendiquée la priorité du 3 octobre 1980 fondée sur un dépôt antérieur en France, a donné lieu le 14 novembre 1984 à la délivrance du brevet européen n°49674 sur la base de 17 revendications. La revendication 1 s'énonce comme suit :

"Procédé de préparation d'esters saturés par réaction du monoxyde de carbone et d'un alcool de formule ROH dans laquelle R est un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 7 atomes de carbone, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle, sur un composé monooléfinique de formule



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle ayant au maximum 20 atomes de carbone, pouvant être substitué par 1 ou 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone,

R_1 pouvant en outre représenter un radical $-(CH_2)_2-COOH$, $-(CH_2)_2-COOH$, $-(CH_2)_p-COOR_3$ ou $-(CH_2)_p-CN$ dans lequel p est un entier au plus égal à 6 pouvant être nul, R_3 représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone, un à deux groupements méthylène pouvant en outre comporter un substituant alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone,

R_1 et R_2 pouvant en outre former ensemble un radical unique bivalent $-(CH_2)_q-$, comportant le cas échéant un ou deux substituants alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone, q étant un entier compris entre 3 et 6 inclus, en présence de cobalt, d'une base azotée tertiaire choisie parmi les hété-

rocycles azotés formés de 5 à 6 chaînons, pouvant comporter un ou deux substituants choisis parmi les groupes alkyles ou alcoxy au maximum 4 atomes de carbone, le groupe hydroxy et les atomes d'halogène, renfermant éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas échéant, être soudés à un noyau benzénique, sous réserve que les maillons adjacents à l'hétéroatome d'azote ne soient ni substitués, ni communs à deux cycles, dont le pK_a est compris entre 3 et 10 et de ruthénium, lesdits esters renfermant un groupe carboxylate ($-COOR$) et un atome d'hydrogène de plus que le composé monooléfinique."

II. Le 25 mai 1985, la requérante a fait opposition à ce brevet et a requis sa révocation pour défaut de nouveauté au titre de l'article 54(3) CBE et d'activité inventive. Les motifs d'opposition s'appuyaient sur les documents suivants :

- (1) J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967, pages 73 à 119
- (2) EP-A1-41587
- (3) DE-A-2023690
- (4) DE-A-1963804
- (5) US-A-3507891
- (6) DE-A-2912489

III. Par décision du 26 septembre 1986 la Division d'opposition a rejeté l'opposition en invoquant les arguments suivants : Bien que les différentes caractéristiques de la revendication 1 du brevet opposé soient toutes mentionnées dans le document (2), il s'agit en réalité d'une série d'alternatives. Ainsi, le constituant métallique du catalyseur selon l'art antérieur peut être non seulement le cobalt et le ruthénium, mais aussi le cobalt ou le ruthénium ; de même,

le ligand promoteur peut être non seulement une base azotée hétérocyclique, mais aussi son oxyde ou un composé oxygéné du phosphore ou du soufre. La combinaison des choix opérés par le titulaire n'est à l'évidence pas décrite dans ce document.

Les documents (3) à (6) concernent des procédés de préparation d'ester d'acide carboxylique par réaction d'un composé oléfinique, d'un alcool et de monoxyde de carbone en présence de cobalt et d'une base azotée hétérocyclique, telle que notamment la pyridine et ses dérivés alcoyle substitués, et correspondent donc à l'état de la technique illustré dans le "Bulletin of the Chemical Society of Japan, Volume 46, 1973, pages 526 et 527 (document (7)) cité dans l'introduction du brevet opposé. Rien ne suggère l'adjonction de ruthénium à ces systèmes catalytiques binaires cobalt-base hétérocyclique azotée, ce métal étant simplement décrit dans le document (1) comme une alternative au cobalt, au nickel, au fer, au rhodium et au palladium comme constituant catalytique dans les réactions de carbonylation d'oléfines en présence d'alcool. Cette addition se traduit par un effet synergétique augmentant considérablement l'efficacité des couples catalytiques ci-dessus, ce qui démontre l'existence d'une activité inventive.

IV. Le 22 novembre 1986, la requérante (opposante) a formé un recours à l'encontre de cette décision, en acquittant simultanément la taxe prévue et en exposant les motifs du recours dans un mémoire déposé le 24 janvier 1987.

Tout d'abord, elle ne peut partager l'interprétation restrictive de la division d'opposition du document (2). Celui-ci divulgue explicitement la mise en oeuvre d'un catalyseur contenant du cobalt et/ou du ruthénium ainsi qu'un promoteur du type amine hétérocyclique pour la réaction de carbonylation d'oléfines en présence d'alcool. De ce fait, les dispositions de l'article 54(3) de la CBE ne sont pas satisfaites pour la totalité des Etats contractants désignés, à l'exception de AT.

Le cobalt et le ruthénium étant par ailleurs décrits dans le document (1) comme également appropriés pour catalyser la réaction de carbonylation d'oléfines et le document (3) préconisant à cette fin un composé métal-carbonyle du groupe VIII du tableau périodique des éléments, l'utilisation simultanée de cobalt et de ruthénium dans le système catalytique ne saurait être considérée comme inventive.

- V. Le 21 avril 1987, l'intimée (titulaire du brevet) a fait valoir en riposte les arguments suivants :
- L'objet du brevet opposé se distingue de l'enseignement du document (2) par une définition plus étroite du constituant métallique dans le système catalytique (présence simultanée obligatoire de cobalt et de ruthénium), des coréactifs (alcools ROH), des composés à préparer (esters saturés) et des composés hétérocycliques azotés (pK_a compris entre 3 et 10). Cette spécificité de l'objet du brevet opposé contraste avec le caractère générique du document (2), ce qui démontre la nouveauté. Les principes énoncés dans la décision T 198/84 ne permettent pas davantage de considérer le document (2) comme une divulgation implicite de l'objet du brevet opposé.

Aucun des autres documents (3) à (6) ne divulgue la mise en oeuvre du ruthénium seul, ni a fortiori l'usage conjoint de cobalt et de ruthénium ; l'efficacité catalytique du ruthénium étant décrite dans le document (1) comme équivalente à celle du cobalt, il existait une prévention contre l'utilisation de cet élément en raison de son coût élevé.

- VI. La requérante (opposante) conclut à l'annulation de la décision attaquée et à la révocation du brevet.
- L'intimée (titulaire du brevet) conclut au rejet du recours.

Motifs de la décision

1. Le recours répond aux conditions énoncées aux articles 106 à 108 ainsi qu'à la règle 64 de la CBE ; il est donc recevable.
2. Le brevet opposé concerne un procédé de préparation d'esters par carbonylation de composés oléfiniques, en particulier d'alcènes et d'esters insaturés, à l'aide de monoxyde de carbone et d'un alcool. Un tel procédé est déjà connu des documents (3) à (7) qui décrivent tous la mise en oeuvre de cette réaction à l'aide d'un système catalytique binaire constitué d'un élément du groupe VIII du tableau périodique, principalement le cobalt, généralement sous forme de dicobaltoctacarbonyle, et d'une base hétérocyclique, en particulier la pyridine ou la quinoléine, éventuellement substituée par des groupes alcoyle.

Bien que la spécificité de la réaction soit généralement satisfaisante, en particulier en ce qui concerne la proportion d'ester linéaire, l'efficacité des systèmes catalytiques, c'est-à-dire l'activité exprimée en moles de produits formés par heure et par atome-gramme de cobalt, est insuffisante.

Le problème technique à résoudre peut donc être vu dans l'amélioration de l'activité du système catalytique sans que soit sensiblement affecté le taux de linéarité, c'est-à-dire la répartition des produits obtenus. L'intimée propose de résoudre ce problème, pour l'essentiel, par adjonction de ruthénium dans le système catalytique binaire.

Selon la Chambre, ce problème a été résolu de façon crédible, car il ressort des exemples du brevet attaqué ainsi que des exemples comparatifs présentés le 16 janvier 1986 dans le cadre de la procédure d'opposition et le 21 avril 1987 dans le cadre de la procédure de recours que les systèmes catalytiques ternaires permettent d'accroître considérablement la vitesse de réaction.

3. La requérante a contesté la nouveauté au titre de l'article 54(3) de la CBE du procédé selon le brevet opposé au regard du document (2). La Chambre ne peut partager les conclusions de la requérante, car ce document ne divulgue ni explicitement, ni implicitement l'objet du brevet opposé.

3.1 Les caractéristiques du procédé de synthèse décrit dans le document (2) sont, d'une part, les produits de départ, c'est-à-dire le composé insaturé et le composé à hydrogène mobile, et d'autre part, le système catalytique comprenant le constituant métallique et le promoteur.

3.1.1 Les définitions des produits de départ englobent des catégories de produits beaucoup plus larges que le composé oléfinique et l'alcool selon le brevet opposé. Le composé insaturé possède la formule suivante :



dans laquelle R_{11} et R_{12} sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ayant 1 à 30 atomes de carbone, un groupe $-(\text{CH}_2)_p\text{-CN}$ où p est un entier de 0 à 30 et un groupe $-(\text{CH}_2)_q\text{-CN}$ où q est un entier de 1 à 30 et R_{13} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, étant entendu que R_{11} et R_{12} ne peuvent simultanément représenter un atome d'hydrogène (page 4, ligne 31 à page 5, ligne 17).

Le composé à hydrogène mobile répond à la formule Y-H, dans laquelle Y est choisi parmi un groupe OR_{14} où R_{14} représente un groupe alcoyle ayant 1 à 30 atomes de carbone, un groupe $\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$ où R_{15} et R_{16} sont choisis indépendamment parmi les groupes alcoyle ayant 1 à 10 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène (page 5, ligne 18 à page 6, ligne 7).

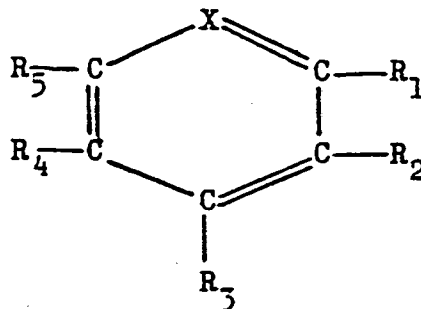
Malgré le caractère générique de ces définitions et l'absence de listes de produits appropriés nommément identifiés, le document (2) vise en réalité les mêmes composés que le brevet opposé. D'une part, les références à l'art antérieur dans l'introduction de ce document (page 1, lignes 6 à 11 et 16 à 20) concernent spécifiquement des réactions de synthèse impliquant un composé insaturé, le monoxyde de carbone et un alcool ; d'autre part, tous les exemples illustrent la réaction de carbonylation à partir d'un alcool présent à titre de coréactif ou de solvant réactif (méthanol : exemples 1 à 97, 104 et 106 à 109 ; alcool t-butylique : exemples 101 et 102 ; alcool n-amylique : exemple 103 ; alcools allylique et t-butylique : exemple 105).

La comparaison des produits de départ ne révèle donc pas de différence objective entre l'art antérieur et le brevet opposé.

3.1.2 Le constituant métallique du catalyseur est défini comme un dérivé carbonylé de cobalt et/ou de ruthénium (page 9, lignes 4 à 6 et page 10, ligne 18 à page 11, ligne 6), ce qui comprend trois alternatives.

Seule l'alternative correspondant au mélange des deux dérivés carbonylés est identique au constituant métallique selon la revendication 1 du brevet opposé.

3.1.3 Le promoteur est choisi parmi un composé oxygéné du phosphore ou du soufre et un composé hétérocyclique de formule



dans laquelle X est soit un atome d'azote, soit un groupe NO, et les radicaux R_1 à R_5 sont choisis indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ayant 1 à 10 atomes de carbone, un groupe $-(CH_2)_q-OH$ où q est un entier de 0 à 10, un groupe $-(CH_2)_sCOOH$ où s est un entier de 0 à 10 et une groupe $-O(CH_2)_tCH_3$ où t est un entier de 0 à 10, R_1 et R_2 pouvant comprendre un noyau carbocyclique condensé de 5 à 8 chaînons éventuellement substitué par des groupes alcoyle ayant 1 à 10 atomes de carbone (page 9, ligne 6 à page 10, ligne 17).

Seuls les composés hétérocycliques, éventuellement substitués par un groupe alcoyle (deuxième alternative) ou un groupe alcoxy (cinquième alternative), dans lesquels X est un atome d'azote, correspondent aux bases azotées tertiaires définies dans la revendication 1 du brevet opposé.

3.1.4 La comparaison des définitions du constituant métallique et du promoteur utilisables dans les deux procédés montre clairement que le procédé selon l'art antérieur peut être mis en oeuvre à l'aide de toute une palette de systèmes catalytiques qui s'étend largement au-delà des définitions étroites imposées aux catalyseurs dans le brevet opposé. Le document (2) est donc à considérer comme une divulgation générique et par conséquent les choix opérés par l'intimée comme des sélections.

3.2 Il convient d'interpréter ces sélections à la lumière de la décision T 12/81 du 9 février 1982 publiée dans JO OEB 8/1982, pages 296 à 305. Selon cette décision, si la préparation d'un produit final nécessite deux classes différentes de produits de départ et si des exemples en sont fournis sous forme de deux listes d'une longueur déterminée, on peut considérer qu'un produit obtenu par réaction d'un couple particulier de produits provenant des deux listes constitue une sélection au sens où l'entend le droit des brevets et peut donc être considéré comme nouveau (point 13). Il est précisé par ailleurs que l'élément nou-

veau ne résulte pas du fait que le produit final n'a pas été indiqué, mais de ce que la combinaison concrète choisie dans l'éventail très large des possibilités offertes n'a pas été divulguée (point 14.2).

Ces principes définis pour une combinaison de deux listes de produits de départ s'appliquent sans restriction au cas présent. Compte tenu du nombre d'alternatives dans la liste des constituants métalliques et dans la liste des promoteurs selon le document (2), le nombre de combinaisons possibles est considérable. En effet, si on admet que le promoteur est choisi parmi les oxydes de phosphore et de soufre, cinq amines hétérocycliques dans lesquelles X représente un atome azote et cinq amines hétérocycliques dans lesquelles X représente un groupe NO, soit 12 possibilités, on obtient 36 systèmes catalytiques différents.

Comme il a été établi ci-dessus, seul un nombre très restreint d'alternatives -respectivement 1 et 2 - a été retenu par l'intimée ; leurs combinaisons ne sont mentionnées nulle part dans le document (2) et constituent donc, en l'absence d'indication supplémentaire, une sélection originale.

- 3.3 Loin de fournir de telles indications, l'art antérieur suggère plutôt des options qui vont à l'encontre des choix opérés par l'intimée. Ainsi le composé azoté hétérocyclique doit-il plutôt s'interpréter, sur la base d'une centaine d'exemples impliquant toujours un oxyde de picoline ou l'oxyde de pyridine, comme l'oxyde d'amine que comme l'amine elle-même. De même, le fait que le dicobaltoctacarbonyl soit utilisé dans la totalité des 109 exemples doit être considéré comme significatif. Comme indiqué dans la décision T 198/84 du février 1985 publiée dans JO OEB 7/1985, pages 209 à 216, il convient en effet de s'assurer, lors de l'examen de nouveauté, si l'état de la technique est propre à servir de véhicule au contenu de l'invention, sous la forme d'un enseignement technique utilisable pour l'homme du métier (point 4). Tel n'est pas le cas en

l'occurrence puisque la lecture objective du document (2) suggère comme constituants du système catalytique le dicobaltoctacarbonyle et un oxyde d'amine hétérocyclique. Ce document ne saurait donc être interprété comme une divulgation implicite du brevet opposé.

- 3.4 Les combinaisons spécifiques de produits de départ et de constituants catalytiques selon le procédé du brevet opposé ne pouvant à l'évidence se déduire ni explicitement, ni implicitement du document (2), la condition de nouveauté au titre de l'Article 54(3) de la CBE est donc satisfaite.

4. De même, la solution revendiquée par l'intimée n'est divulguée dans aucun document publié avant la date de priorité du brevet opposé, de sorte que la condition de nouveauté au titre de l'Article 54(1) de la CBE est également satisfaite.

Le défaut de nouveauté à ce titre n'ayant pas été invoqué par la requérante, il n'y a pas lieu d'approfondir cette question.

5. Il convient dès lors d'examiner si l'objet de la revendication 1 du brevet opposé implique une activité inventive, c'est-à-dire si la solution revendiquée se déduit de manière évidente de l'ensemble de l'état de la technique.

- 5.1 La seule référence au ruthénium se trouve dans le document (1) qui présente une étude systématique des réactions de carbonylation catalysées par les métaux carbonyle.

Dans le paragraphe d'introduction des catalyseurs, il est mentionné que le nickel, le cobalt, le fer, le rhodium, le ruthénium et le palladium ainsi que leurs sels et leurs dérivés carbonyles et hydrocarbonyles sont des catalyseurs appropriés pour les réactions de synthèse impliquant un composé insaturé, un composé nucléophile à hydrogène mobile et le monoxyde de carbone (page 78, point 3, paragraphe 1 en combinaison avec page 73, paragraphe 1).

Dans le cas particulier de la synthèse à partir d'un composé oléfinique ou d'un dérivé fonctionnel, d'un alcool et de monoxyde de carbone, il est préconisé de mettre en oeuvre des catalyseurs à base de nickel ou de cobalt (page 102, point 6.5, paragraphes 1 et 2) ou, plus généralement (page 103, lignes 10 à 15), les catalyseurs discutés dans le chapitre précédent (page 96, lignes 8 à 10), où sont cités entre autres les catalyseurs à base de ruthénium. Ces derniers apparaissent donc à la lecture du document (1) tout au plus comme une alternative aux catalyseurs à base de cobalt en tant que constituants catalytiques uniques pour la réaction de synthèse revendiquée. De plus, rien ne suggère la présence d'une combinaison de métaux dans le catalyseur, ni a fortiori les avantages susceptibles d'en résulter.

Un effet technique allant dans le sens du problème à résoudre, c'est-à-dire une vitesse de réaction plus élevée permettant de réduire les risques de réactions secondaires, peut par contre être obtenu par adjonction d'hydrogène et/ou de pyridine à un catalyseur à base de cobalt (page 103, lignes 2 à 9). Cette combinaison ne va pas toutefois au-delà de l'enseignement des documents (3) à (7). Même si, faisant abstraction de considérations économiques a priori dissuasives en raison du coût du ruthénium, l'homme de l'art cherchait une alternative au couple cobalt-pyridine dans le cadre d'essais systématiques, il aboutirait à un système catalytique constitué de ruthénium et de pyridine, non au système ternaire mis en oeuvre dans le procédé revendiqué, sans pour autant résoudre le problème de l'accroissement de l'activité catalytique.

Il convient en réalité de ramener la portée de l'enseignement du document (1) au contexte d'une étude générale des réactions de carbonylation dans lesquelles les composés de départ ne sont pas individualisés et les conditions opératoires ne sont pas précisées. Il est en effet mentionné

que l'activité du catalyseur dépend étroitement des composés mis en oeuvre (page 78, point 3, paragraphe 5 et page 80, paragraphe 6) et qu'elle ne saurait par conséquent être prédite pour des composés particuliers ; l'accent est mis par ailleurs sur le rôle joué par la pression et la température sur le déroulement de la réaction et les risques d'isomérisation (page 81 et 82, point 4).

En l'absence de toute indication sur les réactifs en présence et les conditions de la réaction, la seule référence au ruthénium comme une alternative possible au cobalt parmi d'autres sans la moindre allusion aux éventuels effets techniques, ne saurait être interprétée comme une incitation à mettre en oeuvre cet élément plutôt qu'un autre, encore moins comme une suggestion d'utiliser le ruthénium sous forme de mélange avec le cobalt en vue d'accroître l'activité de systèmes catalytiques contenant par ailleurs une amine tertiaire hétérocyclique comme promoteur.

- 5.2 L'adjonction de ruthénium a pour effet d'exalter l'efficacité des systèmes catalytiques à base de cobalt et d'amine tertiaire hétérocyclique. Il ressort ainsi du tableau I du brevet délivré que l'absence de ruthénium dans le système catalytique (exemples comparatifs a, b et c) est pratiquement sans influence sur le taux de linéarité S des esters formés, mais qu'elle réduit considérablement le rendement en produits formés TT ; en absence de ruthénium, celui-ci est en effet 22,6 % en moyenne pour les trois exemples comparatifs contre 47,2 % en moyenne pour les six exemples selon le brevet opposé. De même, la comparaison des résultats pour les exemples comparatifs e à p et des exemples de référence 13 à 45 dans les tableaux III à VI met clairement en évidence l'influence du ruthénium sur l'activité catalytique A mesurée en moles de produits formés par heure et par atome-gramme de cobalt ; en absence de ruthénium, celle-ci est en moyenne 5,1 pour les dix exemples comparatifs avec un maximum de 8,45 pour l'exemple i, contre 19,2

pour les trente exemples de référence avec un maximum de 33,3 pour l'exemple 35. La comparaison de l'exemple 43 et de l'essai témoin 1 illustre également l'influence du ruthénium ; en présence de ruthénium A est égal à 7,2, tandis qu'en absence de ruthénium on n'observe pratiquement pas de réaction.

Sans remettre en cause la spécificité de la réaction, les systèmes catalytiques ternaires selon le brevet opposé accroissent donc de manière spectaculaire l'activité du système catalytique et, par là-même, le rendement en produit de synthèse. Ce résultat surprenant obtenu à partir d'une combinaison de caractéristiques techniques non évidente au vu de l'art antérieur implique par conséquent une activité inventive.

6. La revendication 1 étant acceptable, il en est de même des revendications dépendantes 2 à 17 qui correspondent à des modes de réalisation préférés du procédé selon cette revendication et bénéficient à ce titre de sa brevetabilité.

Dispositif

Par ces motifs

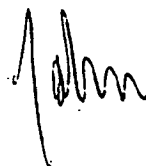
il est statué comme suit :

Le recours est rejeté

Le Greffier



Le Président



02357