

A		B		C	X
---	--	---	--	---	---

Aktenzeichen: T 0078/91 - 3.3.1
Anmeldenummer: 88 104 136.2
Veröffentlichungs-Nr.: 0 284 886
Klassifikation: C07C 85/20
Bezeichnung der Erfindung: Verfahren zur Herstellung von Polyaminen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen

ENTSCHEIDUNG
vom 25. Mai 1993

Anmelder: BAYER AG
Patentinhaber: -
Einsprechender: -

Stichwort: Isocyanathydrolyse/BAYER
EPÜ: Art. 56
Schlagwort: "Erfinderische Tätigkeit (verneint)" - "Naheliegende Optimierungsversuche"

Leitsatz
Orientierungssatz



Aktenzeichen: T 0078/91 - 3.3.1

E N T S C H E I D U N G
der Technischen Beschwerdekammer 3.3.1
vom 25. Mai 1993

Beschwerdeführer: BAYER AG
D-51368 Leverkusen (DE)

Vertreter:

Angefochtene Entscheidung: Entscheidung der Prüfungsabteilung des Europäischen Patentamts vom 17. Mai 1990, zur Post gegeben am 30. August 1990, mit der die europäische Patentanmeldung Nr. 88 104 136.2 aufgrund des Artikels 97 (1) EPÜ zurückgewiesen worden ist.

Zusammensetzung der Kammer:

Vorsitzender: R. Spangenberg
Mitglieder: P. Krasa
J.C. Saisset

Sachverhalt und Anträge

- I. Die am 16. März 1988 mit einer Priorität vom 28. März 1987 eingereichte europäische Patentanmeldung Nr. 88 104 136.2 mit der Veröffentlichungsnummer 0 284 886 wurde von der Prüfungsabteilung mit der am 30. August 1990 zur Post gegebenen Entscheidung vom 17. Mai 1990 zurückgewiesen, da der Anmeldungsgegenstand nicht auf erfinderischer Tätigkeit beruhe.

Die Anmeldung betraf ein Einstufenverfahren zur Herstellung von Polyaminen mit primären Aminogruppen durch Hydrolyse von NCO-Gruppen aufweisenden Verbindungen in bestimmten, Wasser enthaltenden organischen Lösungsmitteln unter Zusatz bestimmter basischer Katalysatoren, und Einhaltung definierter Mengenverhältnisse der Reaktanten.

- II. Die Entscheidung der Prüfungsabteilung stützt sich auf folgendes Dokument:

(2) EP-A-0 097 298.

Die Zurückweisungsentscheidung ist im wesentlichen wie folgt begründet:

Das anmeldungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyaminen unterscheidet sich von dem in Dokument (2) beschriebenen lediglich durch die Menge des eingesetzten Katalysators. Während das dort offenbarte Verfahren in Gegenwart von 0,1 bis 10 % oder auch - unter Inkaufnahme einer verringerten Aminaussbeute - ohne Katalysator durchgeführt werde, beansprucht die vorliegende Anmeldung ein Verfahren mit einer Katalysatormenge von 0,0001 bis 0,099 %, die gerade in die von Dokument (2) offengelassene Lücke falle.

Gegenüber Dokument (2) sei es Aufgabe gewesen, ein Verfahren zu finden, bei dem unter Beibehaltung möglichst hoher Aminzahlen eine Abtrennung des Katalysators vor der Weiterverarbeitung des Polyamins unterbleiben könne.

Die zur Lösung dieser Aufgabe vorgeschlagene Maßnahme, die Katalysatormenge auf den beanspruchten Bereich zu senken, sei naheliegend gewesen, da ein Fachmann im Rahmen seiner Routinetätigkeit eine solche Verringerung angesichts der zu lösenden Aufgabe ausprobiert hätte. Die im Dokument (2) angegebene Untergrenze von 0,1 % sei willkürlich und habe den Fachmann von solchen Versuchen nicht abhalten können.

Mit den beanspruchten Verfahrensmaßnahmen sei auch kein überraschender Effekt verbunden, denn die von der Anmelderin vorgelegten Versuche seien zum Nachweis eines solchen Effekts ungeeignet.

III. Hiergegen richtet sich die am 13. Oktober 1990 eingereichte und am 21. Dezember 1990 begründete Beschwerde.

Nachdem der Berichterstatter vorläufige Bedenken gegenüber den mit der Beschwerdebegründung vorgelegten Ansprüchen und hinsichtlich der erfinderischen Tätigkeit des Anmeldungsgegenstands geäußert hat, hat die Beschwerdeführerin diese Ansprüche geändert, zuletzt durch Vorlage eines Satzes von sieben Ansprüchen in der mündlichen Verhandlung am 25. Mai 1993 vor der Kammer. Anspruch 1, in dieser letzten Fassung, lautet:

"Einstufenverfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polyaminen mit primären Aminogruppen durch Hydrolyse von NCO-Gruppen aufweisenden Verbindungen in Wasser enthaltenden organischen Lösungsmitteln unter Zusatz basischer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) NCO-Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 1,5 bis 10 Gew.-%,
- b) mit 1,5 bis 10 Molen Wasser pro Äquivalent NCO der Komponente a),
- c) in Gegenwart von 0,0001 bis 0,099 Gew.-% Kalium-, Rubidium oder Cäsium-Hydroxiden oder -Alkoholaten oder von 0,0001 bis 0,0099 Gew.-% entsprechender Carboxylate, jeweils bezogen auf Komponente a), als basische Katalysatoren,
- d) und in Gegenwart von ≥ 10 Gew.-%, bezogen auf Komponente a), wassermischbarer polarer organischer Lösungsmittel mit Nitril-, Keton-, Sulfoxid- oder Ether-Gruppen und mit einem Siedebereich von 56 bis 250 °C,
- e) wobei ferner die Menge an Komponente a) maximal 55 Gew.-%, bezogen auf alle Komponenten, beträgt,
- f) unter Aufrechterhaltung einer homogenen Reaktionsphase bei Temperaturen von 40 bis 170 °C hydrolysiert, wobei Carbonsäureamide als Lösungsmittel ausgeschlossen sind."

Die Ansprüche 2 bis 7 sind abhängige Ansprüche.

Die Beschwerdeführerin hat im wesentlichen ausgeführt, die erfinderische Tätigkeit beruhe auf der Auswahl der Merkmale b) und e) des Anspruchs 1, mit deren Hilfe nahezu quantitative Aminaussbeuten und ein verringerter Gehalt an unerwünschten monomeren Aminen mit sehr geringen Katalysatormengen zu erzielen seien, was weder mit katalysatorfreien Systemen, noch nach den Beispielen des Dokuments (2) erreicht werden könne.

Insbesondere sei Merkmal b), d. h. die Einführung einer Obergrenze für die eingesetzte Wassermenge - bezogen auf den NCO-Gehalt des Prepolymers -, als für den Fachmann nicht naheliegend anzusehen, da dies im Gegensatz zur Lehre der Entgegenhaltung (2) stehe, nach der ein möglichst hoher Wassergehalt des Reaktionsgemisches zur Erzielung hoher Aminausbeuten anzustreben sei.

Die Beschwerdeführerin hat in der mündlichen Verhandlung auch Versuchsergebnisse vorgelegt, die diesen mit den anspruchsgemäßen Verfahrensparametern verbundenen, dem Stand der Technik entgegengesetzten Trend und den vorteilhaften Effekt (d. h. höhere Aminausbeuten) der anspruchsgemäß niedrigen Katalysatormengen im Vergleich zu den höheren Katalysatormengen der Entgegenhaltung (2) glaubhaft machen sollen.

- III. Die Beschwerdeführerin beantragte die Aufhebung der angefochtenen Entscheidung und die Erteilung des Patents aufgrund der in der mündlichen Verhandlung eingereichten Patentansprüche 1 bis 7 und der Beschreibung, Spalten 1 bis 4, 7, 8 und 11 bis 13, eingereicht am 30. März 1993, und Spalten 5, 6, 9 und 10, eingereicht in der mündlichen Verhandlung, an deren Ende der Vorsitzende die Entscheidung der Kammer verkündete, die Beschwerde zurückzuweisen.

Entscheidungsgründe

1. Die Beschwerde ist zulässig.
2. Die Neuheit des Anmeldungsgegenstands wurde in der angefochtenen Entscheidung anerkannt. Die Kammer schließt sich dieser Beurteilung an.

3. Die Anmeldung betrifft ein Einstufenverfahren zur Herstellung höhermolekularer Polyamine mit primären Aminogruppen durch Hydrolyse von NCO-Gruppen aufweisenden Prepolymeren in Gegenwart von 1,5 bis 10 Mol Wasser pro NCO-Äquivalent und in Gegenwart generisch definierter Gruppen wassermischbarer polarer organischer Lösungsmittel unter Zusatz von 0,0001 bis 0,099 Gew.-% Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumhydroxid oder von 0,0001 bis 0,0099 Gew.-% entsprechender Carboxylate, jeweils bezogen auf Komponente a), wobei noch die übrigen im Anspruch 1 genannten Verfahrensmerkmale zu beachten sind.

3.1 Nach der Anmeldung war die zu lösende Aufgabe, ein Verfahren zu finden, bei dem keine Filtration und keine destillative Abtrennung eines tert.-Amin-Katalysators nötig und eine drastische Verringerung der Katalysatormenge und eine einfache Aufarbeitung des Reaktionsgemisches möglich ist sowie eine möglichst quantitative Umwandlung von NCO- in Aminogruppen und ein möglichst geringer Anteil an monomerem Amin erreicht wird und keine zu entsorgenden Nebenprodukte anfallen (Spalte 2, Zeilen 6 bis 23 der veröffentlichten Anmeldung). Es zunächst zu untersuchen, ob diese Aufgabe gegenüber dem nächsten Stand der Technik Bestand haben kann.

3.2 Verfahren zur Herstellung von Polyaminen durch basenkatalysierte Hydrolyse von Polyisocyanaten sind bereits bekannt.

So wird in Dokument (2), von dem die Kammer zur Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit ausgeht, da es den nächstem Stand der Technik beschreibt, ein Einstufenverfahren zur Herstellung primärer aromatischer Polyamine beschrieben, bei dem

- 0,5 bis 40 Gew.-% an aromatisch gebundenen NCO-Gruppen enthaltende Verbindungen a) mit

- mindestens 2 Mol Wasser pro Äquivalent NCO-Gruppe,
- in Gegenwart von mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf Verbindung a), wassermischbaren, polaren Lösungsmitteln mit u. a. Carbonsäuredialkylamid-, Sulfoxid-, Nitril- und Ketongruppen, gegebenenfalls
- in Gegenwart von (jeweils bezogen auf Verbindung a)) u. a. 0,1 bis 10 Gew.-% der Hydroxide der I., II. und/oder III. Hauptgruppe des Periodensystems, oder von Alkali- und Erdalkalisalzen von Monocarbonsäuren,
- unter Aufrechterhaltung einer im wesentlichen homogenen Reaktionsphase,
- bei -10 bis +150 °C

hydrolysiert werden (Anspruch 1, Seiten 57 und 58). Als bevorzugt wird eine Verfahrensführung bezeichnet, bei welcher der Anteil der Verbindung a) am Reaktionsgemisch 60 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% nicht übersteigt (Seite 26, Zeilen 21 bis 25). Verwendeter Katalysator wird nach Reaktionsende extraktiv oder destillativ abgetrennt (Seite 7, letzter Absatz).

Weiterhin findet sich in Entgegenhaltung (2) auch der ausdrückliche Hinweis, daß dieses Verfahren *ohne Katalysator* durchgeführt werden kann, dann aber zu Produkten mit verringertem Amingehalt führe (Seite 31, Zeilen 9 bis 13).

3.3 Ein Vergleich zeigt unmittelbar, daß sich das anspruchsgemäße Verfahren von dem aus Dokument (2) bekannten im wesentlichen nur durch das Merkmal c) unterscheidet, d. h. durch die Katalysatormenge und, soweit es sich um Hydroxidkatalysatoren handelt, durch die Spezifizierung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxide an Stelle von

Alkalihydroxiden (= Hydroxide der I. Hauptgruppe des Periodensystems). Dabei schließt die jetzt beanspruchte Katalysatormenge, wie bereits die Prüfungsabteilung festgestellt hat, praktisch genau die von Dokument (2) in dieser Hinsicht offengelassenen Lücke.

Die für alle anderen Verfahrensparameter beanspruchten Bereiche überschneiden sich weitestgehend mit den entsprechenden Bereichen der Entgegenhaltung (2).

- 3.4 Die Aminausbeuten, die von der Beschwerdeführerin aus den in den Beispielen der Druckschrift (2) angegebenen Aminzahlen berechnet und während der mündlichen Verhandlung der Kammer vorgelegt wurden, streuen beträchtlich und liegen zwischen 56,6 und 94,3 %. Auch die von der Beschwerdeführerin für die anspruchsgemäßen ursprünglichen Beispiele 1 bis 4 und 6 bis 11 berechneten Aminausbeuten streuen. Sie liegen zwischen 82,7 und 96,9 %. Es ist hier festzuhalten, daß das ursprüngliche Beispiel 5, das eine Aminausbeute von 98,6 % liefert, nicht unter den geltenden Anspruch fällt, da die eingesetzte Wassermenge mit 29 Mol H_2O pro NCO-Äquivalent weit jenseits der für Merkmal b) angegebenen Obergrenze liegt.

Berücksichtigt man die mehrfachen ausdrücklichen Hinweise in Dokument (2) auf die Tatsache, daß dort die Mengenverhältnisse (der Reaktanten) nicht optimiert wurden (vgl. Seite 48, Zeile 14, Seite 50, Zeilen 5 und 6, Seite 51, Zeilen 6 und 7) - dies gilt auch für Beispiel 20 mit der höchsten Ausbeute von 94,3 % -, so ist für die Kammer nicht erkennbar, daß nach dem jetzt beanspruchten Verfahren gegenüber dem Dokument (2) eine signifikante Ausbeuteverbesserung erreicht wurde.

Die von der Beschwerdeführerin zur Stützung der von ihr behaupteten Ausbeuteverbesserung während der mündlichen

Verhandlung vorgelegten Versuchsergebnisse wurden unter Verwendung von Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel erhalten. DMF wird aber vom geltenden Anspruch nicht umfaßt. Diese Versuche wurden daher nicht anmeldungsgemäß durchgeführt und ihre Ergebnisse können dementsprechend bei Bestimmung der technischen Aufgabe nicht berücksichtigt werden.

Das Argument der Beschwerdeführerin, die mit DMF erhaltenen Ergebnisse könnten auf die Lösungsmittel des des anmeldungsgemäßen Verfahrens übertragen werden, überzeugt nicht. Es läuft auf die Behauptung hinaus, die Art des Lösungsmittels habe keinen Einfluß auf die Reaktion und die Festlegung der anderen Verfahrensparameter. Dies steht aber in Widerspruch zu den Beispielen der Anmeldung. Während bei der Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ein steigender Wassergehalt höhere Aminaussbeuten bedingt (Beispiel 5 mit 29 Mol H₂O pro NCO-Äquivalent: 98,6 % Ausbeute; Beispiel 8 mit 1,98 Mol H₂O pro NCO-Äquivalent: 90,2 % Ausbeute; Spalten 11 und 12 der veröffentlichten Anmeldung) sind die Verhältnisse bei Einsatz von Acetonitril als Lösungsmittel gerade umgekehrt (Beispiel 1 mit 4,0 Mol H₂O pro NCO-Äquivalent: 95,5 % Ausbeute; Beispiel 2 mit 7,78 Mol H₂O pro NCO-Äquivalent: 86,8 % Ausbeute; Spalte 10 der veröffentlichten Anmeldung; Ausbeuten von der Beschwerdeführerin aus dem KOH-Verbrauch berechnet und in der mündlichen Verhandlung mitgeteilt). Dies zeigt nach Überzeugung der Kammer, daß das Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluß auf das anmeldungsgemäße Verfahren hat.

- 3.5 Da, wie die Beschwerdeführerin in der mündlichen Verhandlung eingeräumt hat, bei der in der Anmeldung vorgenommenen Bestimmung des Aminogruppengehalts der Verfahrensprodukte (z. B. mittels Perchlorsäuretitration) auch niedermolekulare Amine erfaßt werden, lassen diese

Untersuchungen keine Aussagen über den Gehalt der erhaltenen Polymine an monomeren Aminen zu. Da die Beschwerdeführerin keine anderen Daten zu diesem Aspekt geltend gemacht hat, kann der behauptete Effekt des beanspruchten Verfahrens, zu einem niedrigeren Gehalt an monomeren Aminen zu führen, bei der Definition der objektiv bestehenden Aufgabe nicht berücksichtigt werden.

- 3.6 Die in der Anmeldung genannte Aufgabe muß daher in Hinblick auf Dokument (2) geändert werden, um zu der objektiv bestehenden Aufgabe zu gelangen, die der Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit zu Grunde gelegt werden kann. Diese kann darin gesehen werden, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung der Polyamine zu finden, das - unter Inkaufnahme geringerer Reinheit der Verfahrensprodukte (wegen des Verbleibs des Katalysators im Produkt) - vergleichbare Polyaminausbeuten wie das Verfahren nach Dokument (2) liefert.

Die Verfahrensvereinfachung wird nach dem beanspruchten Verfahren nun dadurch erreicht, daß keine Abtrennung des bei der Reaktion eingesetzten Katalysators erfolgt. Die angestrebte Polyaminausbeute wird durch die anderen Parameter des als Lösung beanspruchten Verfahrens erreicht. In Hinblick auf die Beispiele der Anmeldung ist es glaubhaft, daß dieser Lösungsvorschlag die bestehende Aufgabe tatsächlich löst.

4. Es bleibt zu prüfen, ob dieser Lösungsvorschlag auf erfinderischer Tätigkeit beruht.
- 4.1 Nach Überzeugung der Kammer gehört es zur Routine-tätigkeit des Fachmanns nach Verfahrensvereinfachungen zu suchen. Diese sind insbesondere auch in der Einsparung von Verfahrensschritten zu sehen. Daher wird er sein Augenmerk auch auf die Vermeidung von Reinigungsschritten bei der Aufarbeitung der Verfahrensprodukte richten.

Da aus Dokument (2) bekannt war, daß das dort beschriebene Verfahren ohne Katalysator durchgeführt werden kann, wenn man einen verringerten Amingehalt der Verfahrensprodukte in Kauf nimmt (vgl. oben, Punkt 3.2), war es für den Fachmann naheliegend, dieses Verfahren in Gegenwart so geringer Katalysatormengen durchzuführen, daß diese die Weiterverarbeitung der Verfahrensprodukte nicht stören und eine Katalysatorabtrennung unterbleiben kann. Auch die Beschwerdeführerin hat eingeräumt, daß die Verringerung der Katalysatormenge erfinderische Tätigkeit nicht begründet (vgl. Schriftsatz vom 17. März 1993, Seite 2, Absatz 2).

4.2 Die Beschwerdeführerin sieht aber in den Merkmalen b) und e) des Anspruchs 1 Maßnahmen, die erfinderische Tätigkeit begründen können. Dem kann die Kammer nicht zustimmen, da sie als Ergebnis von Versuchen zur Optimierung der Aminausbeute angesehen werden müssen, die kein erfinderisches Tätigwerden erforderten.

4.2.1 Merkmal b), die Menge des bei der Reaktion einzusetzenden Wassers (1,5 bis 10 Mol Wasser pro Äquivalent NCO), unterscheidet sich zwar von den entsprechenden Angaben in Dokument (2) (Seite 24, letzter Absatz) durch ausdrückliche Einführung einer Obergrenze, überschneidet sich aber dennoch weitgehend mit dem dort für diese Reaktionskomponente genannten Mengbereich von mehr als 2, vorzugsweise mehr als 5 Mol Wasser pro NCO-Äquivalent. Zwar ist nach Dokument (2) eine Wassermenge von mehr als 10 Mol Wasser pro NCO-Äquivalent, die durch den vorliegenden Anspruch 1 ausgeschlossen wird, besonders bevorzugt, dies ändert aber nichts an der Tatsache, daß das jetzt beanspruchte Verfahren auch in Gegenwart von Wassermengen durchgeführt werden soll, die dem Fachmann aus Dokument (2) bereits als bevorzugt bekannt waren.

In diesem Zusammenhang ist auch festzuhalten, daß zwar nach der Lehre des Dokuments (2) Wassermengen von mehr als 10 Mol Wasser pro NCO-Äquivalent besonders bevorzugt sind, daß dieses Dokument aber dennoch Obergrenzen für diese Wassermenge impliziert, auch wenn sie nicht zahlenmäßig genannt sind. So sind sowohl allgemein der Verdünnung aus Wirtschaftlichkeitsüberlegungen Grenzen gesetzt (Seite 32, Zeilen 21 bis 23), als auch einer übermäßigen Wasserzugabe infolge von Präpolymerausfällung (Seite 34, Zeilen 24 bis 26).

- 4.2.2 Auch Merkmal e), die Beschränkung der Menge der Isocyanatverbindung auf höchstens 55 Gew.-% des Reaktionsgemisches, ist bereits aus Dokument (2) bekannt und überschneidet sich weitgehend mit dem dort als bevorzugt genannten Bereich von nicht mehr als 40 Gew.-% (Seite 26, Zeilen 21 bis 23); somit kann auch dieses Merkmal erfinderische Tätigkeit nicht begründen.
- 4.2.3 Auch die Kombination der Merkmale b) und e) mit der beanspruchten niederen Katalysatorkombination beruht, nach Überzeugung der Kammer, nicht auf erfinderischer Tätigkeit, da es für den Fachmann naheliegend ist, bei der Anpassung von Verfahrensparametern an einen (in nicht erfinderischer Weise) geänderten Parameter, nämlich die verringerte Katalysatormenge, die für die anzupassenden Parameter als bevorzugt angegebenen Bereiche nicht nur voneinander unabhängig, sondern auch in Kombination miteinander zu untersuchen.
- 4.3 Es folgt, daß sich der Gegenstand des Anspruchs 1 naheliegender Weise aus der Lehre des Dokuments (2) ergibt und daher nicht auf erfinderischer Tätigkeit beruht. Die abhängigen Ansprüche 2 bis 7 fallen mit dem unabhängigen Anspruch 1.

Entscheidungsformel

Aus diesen Gründen wird entschieden:

Die Beschwerde wird zurückgewiesen.

Die Geschäftsstellenbeamtin:

Der Vorsitzende:



M. Beer



R. Spangenberg