

## EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2014

# Aufgabe B(Ch)

## Chemie

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- |   |  |                     |
|---|--|---------------------|
| * | Patentanmeldung  | 2014/B(Ch)/DE/1-6   |
| * | Bescheid   | 2014/B(Ch)/DE/7-8   |
| * | Dokument D1  | 2014/B(Ch)/DE/9     |
| * | Dokument D2  | 2014/B(Ch)/DE/10-11 |
| * | Schreiben des Anmelders<br>(einschließlich neuer Anspruchsatz) | 2014/B(Ch)/DE/12-14 |



## Patentanmeldung

### Verfahren zur Hydrierung von Ölen

**[001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Ölen wie Fischöl oder Sojaöl, um den Schmelzpunkt der Öle zu erhöhen. Hydrierte Öle sind nützlich beim Kochen, als Schmiermittel und in Lebensmittelprodukten.

**[002]** Die Öle werden nicht vollständig bis zum höchstmöglichen Schmelzpunkt (d. h. bis zu einem festen Fett) hydriert, sondern bis zu einem Wert, der zwischen diesem höchstmöglichen Schmelzpunkt und dem Schmelzpunkt des ursprünglichen Öls liegt. Das Öl wird in Gegenwart von Wasserstoff katalytisch hydriert. Dabei werden Hydrierkatalysatoren wie Nickel oder Edelmetallkatalysatoren verwendet.

**[003]** Der gewünschte Schmelzpunkt ist -10 bis 15 °C.

**[004]** In natürlichen Ölen wie Fischöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl überwiegt das Cis-Isomer. Hydrierverfahren führen nicht nur zu einer Erhöhung des Schmelzpunkts, sondern auch zu Isomerisierung, sodass aus Cis-Isomeren Trans-Isomere entstehen. Bei der konventionellen katalytischen Hydrierung von Soja- oder Fischöl entsteht ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von -10 bis 15 °C. Der ursprüngliche Trans-Isomer-Gehalt des Öls von rund 15 % steigt auf rund 55 % (gemäß DIN 38279/2000-1).

**[005]** Der Verzehr von Trans-Isomeren wird mit Gesundheitsrisiken assoziiert, weshalb der Trans-Isomer-Gehalt in hydrierten Speiseölen so niedrig wie möglich gehalten werden sollte.



**[006]** Typische Reaktionsbedingungen zur Hydrierung von Speiseölen umfassen einen Nickel-Hydrierkatalysator, eine Temperatur von 175 bis 200 °C sowie einen Wasserstoffdruck in Höhe von 0,7 bis 2 bar.

**[007]** Es wäre sehr wünschenswert, über ein katalytisches Hydrierverfahren für Speiseöle zu verfügen, mit dem hydrierte Speiseöle erzeugt werden können, die den gewünschten Schmelzpunkt und einen im Vergleich mit konventionellen Hydrierverfahren reduzierten Trans-Isomer-Gehalt aufweisen.

**[008]** Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Hydrierung von Speiseölen in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators und von Wasserstoff bereitgestellt. Es wird ein Edelmetallkatalysator verwendet, der einen festen Träger und Edelmetallpartikel, vorzugsweise Edelmetall-Nanopartikel, auf dem Träger umfasst.

**[009]** Das Edelmetall liegt vorzugsweise in Form von Nanopartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 12 nm gemäß ASTM 99999/2000.

**[010]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Katalysator aus einer Kombination von drei Bestandteilen. In dieser bevorzugten Ausführungsform umfasst der Katalysator neben dem Träger und den Nanopartikeln noch ein Polymer, das eine heterozyklische Gruppe enthält. Das Heteroatom ist vorzugsweise Stickstoff. Dieser Katalysator hat den weiteren Vorteil, dass das Verfahren nicht nur zu einem niedrigeren Trans-Isomer-Gehalt der Öle führt, sondern auch eine höhere Hydrieraktivität aufweist. Ein aktiverer Katalysator bedeutet, dass weniger Zeit benötigt wird, um den gewünschten Schmelzpunkt zu erreichen.



**[011]** Der Katalysator wird mittels eines konventionellen Verfahrens hergestellt. Wenn der Katalysator ein Polymer umfassen soll, wird das Polymer vorzugsweise in der Lösung eines Edelmetallvorläufers aufgelöst. Solche Katalysatoren sind bekannt und werden verwendet, um Distickstoffmonoxid aus Abgasen zu entfernen.

**[012]** Die Edelmetallkonzentration beträgt im Allgemeinen von 0,01 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des reduzierten Katalysators, vorzugsweise von 0,1 bis 5,0 Gew.-%.

**[013]** Das Edelmetall kann aus der Gruppe Platin (Pt), Palladium (Pd), Iridium (Ir), Rhodium (Rh), Ruthenium (Ru), Gold (Au), Silber (Ag) sowie Kombinationen daraus ausgewählt werden. Besonders bevorzugt wird das Metall Platin.

**[014]** Als Trägermaterial kann jedes Material verwendet werden, das während des Verfahrens stabil bleibt. Dies trifft beispielsweise auf Kohlenstoff, Siliziumdioxid und Aluminiumdioxid zu. Molekularsiebe können ebenfalls eingesetzt werden. Der Träger ist bevorzugt porös mit Poren, die eine durchschnittliche Porengröße von 0,05 bis 2 µm aufweisen.

**[015]** Die Polymere, die eine heterozyklische Gruppe enthalten, umfassen den Heterozyklus bevorzugt als Seitengruppe. Die heterozyklische Gruppe bildet einen Komplex mit den Metallatomen in den Partikeln während der Hydrierung. Besonders bevorzugt ist das Polymer PVP (Polyvinylpyrrolidon), weil dieses Polymer die besten Ergebnisse bringen dürfte.

**[016]** Die Konzentration des Polymers im endgültigen Katalysator kann stark variieren. Konzentrationen von bis zu 15 Gew.-% oder sogar mehr bezogen auf das Gewicht des reduzierten Katalysators sind geeignet. Wird dagegen weniger als 0,1 Gew.-% Polymer verwendet, ist keine Wirkung festzustellen.



[017] Die Hydrierung der Öle, bevorzugt Fischöl, kann auf eine im Stand der Technik übliche Weise durchgeführt werden. Temperatur, Dauer und Wasserstoffdruck können je nach gewünschtem Schmelzpunkt und gewünschter Trans-Isomer-Konzentration im Produkt entsprechend gewählt werden. Im Allgemeinen wird die Temperatur von 30 bis 200 °C betragen, der Wasserstoffdruck von 1 bis 200 bar (absolut) und die Dauer von 5 min bis 4 Stunden.

[018] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung:

**Beispiel 1: Hydrierung von Fischöl zur Herstellung eines Produkts mit einem Schmelzpunkt von 0 bis 10 °C**

[019] 50 g Fischöl wurde bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar und einer Temperatur von 50 °C mit einem Platin-Siliziumdioxid-Trägerkatalysator hydriert, der 1 Gew.-% Platin-Nanopartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 4 nm sowie 0,1 Gew.-% PVP enthielt. Das ursprüngliche Öl hatte einen Schmelzpunkt von -44 °C und enthielt 15 % Trans-Isomere. Die Hydrierung wurde so lange durchgeführt, bis der Schmelzpunkt 5 °C betrug. Dies dauerte 35 Minuten. Das so erhaltene Öl enthielt 29 % Trans-Isomere.



**Beispiele 2 - 8**

[020] Der Versuch aus Beispiel 1 wurde unter Verwendung verschiedener PVP-Konzentrationen wiederholt. In den Beispielen 6 - 8 wurde der Schmelzpunkt des Produkts auf 10 °C festgelegt. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1**

Beispiel	Schmelzpunkt (°C)	Konzentration von PVP (Gew.-%)	Zeit (min.)	Mittlere Partikelgröße (nm)	Platin Konzentration (Gew.-%)	Trans-Isomere (%)
2	5	0	40	4	1	40
3	5	0,05	40	4	1	40
4	5	0,3	15	4	1	23
5	5	1,5	20	4	1	20
6	10	0	50	4	1	45
7	10	1,5	28	4	1	31
8	10	1,5	35	4	1	29



## Ansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Speiseölen in Gegenwart von Wasserstoff und eines Edelmetallkatalysators, wobei der Katalysator einen festen Träger und Edelmetallpartikel, vorzugsweise Edelmetall-Nanopartikel, auf dem Träger umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger porös ist und die Poren eine durchschnittliche Porengröße von 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$  aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator weiterhin ein Polymer umfasst, das eine heterozyklische Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, bevorzugt Stickstoff, enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Edelmetall-Nanopartikel eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 12 nm haben.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Speiseöl Fischöl ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Speiseöl Sojaöl ist.



**Bescheid nach Artikel 94 (3) EPÜ**

1. Die Prüfung wird auf der Grundlage der ursprünglich eingereichten Anmeldungsunterlagen durchgeführt.
  
2. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen; die Nummerierung wird auch im weiteren Verfahren beibehalten:
  - D1: Handbook of Fish Oil Hydrogenation, 1965
  - D2: EP-A-3 000 001, veröffentlicht am 03.01.2007
  
3. Anspruch 2 verstößt gegen Artikel 84 EPÜ, weil die durchschnittliche Porengröße nicht klar definiert ist. Für die Bestimmung der Porengröße gibt es bekanntlich mehrere Standardmethoden, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. In der Anmeldung ist keine Methode für die Bestimmung der durchschnittlichen Porengröße offenbart.
  
4. Die Ansprüche 1 und 3-5 sind nicht neu (Artikel 54 (2) EPÜ). In D1 ist die Hydrierung von Fischöl unter Verwendung eines Edelmetall-Trägerkatalysators offenbart. Die Ansprüche 1, 3 und 5 sind nicht neu gegenüber D1. D2 offenbart dasselbe Verfahren wie die vorliegende Anmeldung. Da alle Merkmale der Ansprüche 1, 4 und 5 in D2 offenbart sind, mangelt es diesen Ansprüchen an Neuheit.
  
5. Anspruch 6 ist durch D1 und D2 nahegelegt (Artikel 56 EPÜ). Obwohl in D1 und D2 keine Verwendung von Sojaöl offenbart ist, so ist doch allgemein bekannt, dass Sojaöl - genau wie Fischöl - ein in Lebensmittelprodukten verwendetes Öl ist. Da der Anmelder selbst Fischöl und Sojaöl als gleichwertig betrachtet (siehe auch Absatz [004]), wäre die Verwendung von Sojaöl naheliegend.



6. Wenn der Anmelder die Anmeldung aufrechterhalten will, sollten neue Patentansprüche eingereicht werden, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen. Dabei ist darauf zu achten, dass die neuen Ansprüche den Erfordernissen des EPÜ in Bezug auf Klarheit, Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gegebenenfalls Einheitlichkeit genügen (Artikel 84, 54, 56 und 82 EPÜ). Auch dürfen keine Änderungen vorgenommen werden, die dazu führen, dass der Gegenstand über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Artikel 123 (2) EPÜ).
  
7. Im Antwortschreiben sollte der Aufgabe-Lösungs-Ansatz verwendet werden, insbesondere sollte der Unterschied zwischen den neuen Ansprüchen und dem in den Dokumenten D1 und D2 offenbarten Stand der Technik dargelegt werden. Die der Erfindung zugrunde liegende technische Aufgabe gegenüber dem nächstliegenden Stand der Technik und deren Lösung sollten aus der Stellungnahme des Anmelders deutlich hervorgehen.
  
8. Zur Erleichterung der Prüfung, ob die neuen Ansprüche Gegenstände enthalten, die über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen, wird der Anmelder gebeten, genau anzugeben, auf welche Passagen der Anmeldungsunterlagen sich die vorgeschlagenen Änderungen stützen (Artikel 123 (2) und Regel 137 (4) EPÜ).



**Dokument D1**

**Handbook of Fish Oil Hydrogenation, 1965**

**[001]** Eine Methode für die Hydrierung von Fischöl zu einem Produkt mit einem höheren Schmelzpunkt und einem niedrigen Trans-Isomer-Gehalt wurde bereits ausführlich untersucht. Eine bestimmte Methode für die Hydrierung von Fischöl wird unter Hydrierbedingungen durchgeführt, die die Hydrierung im Verhältnis zur Isomerisierung fördern. Bei dieser Methode werden eine niedrige Temperatur von 30 - 40 °C und ein hoher Wasserstoffdruck von 150 - 200 bar (absolut) eingesetzt. Mit dieser Methode ist es möglich, einen Trans-Isomer-Gehalt von etwa 20 % (gemäß DIN 38279/2000-1) für ein hydriertes Öl mit einem Schmelzpunkt von 5 °C zu erhalten. Diese Reaktion dauert üblicherweise 3 bis 4 Stunden.

**[002]** Das katalytisch aktive Material liegt in metallischer Form vor und ist in der Regel Nickel oder ein Edelmetall, das auf einem porösen festen Träger (in der Regel Siliziumdioxid) vorhanden ist. Der Katalysator ist im Fischöl suspendiert.

**[003]** Bei dieser Reaktion muss der Katalysator nach Beendigung der Reaktion aus dem Öl herausgefiltert werden. Es wurde untersucht, wie sich die Zugabe verschiedener Materialien zum Katalysator auf dessen Filtrierbarkeit auswirkt. Molekularsiebe und Polymere (Polyvinylpyrrolidon, Polyethylen und Polyvinylchlorid) wurden in einer Konzentration von 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des reduzierten Katalysators, getestet. Polyvinylpyrrolidon ist ein Polymer mit einem Heterozyklus als Seitengruppe. Das Heteroatom ist Stickstoff. Es zeigte sich, dass diese Zusätze weder die Filtrierbarkeit verbesserten noch die Reaktion in sonstiger Weise beeinflussten.



**Dokument D2**

**EP-A-3 000 001**

**[001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Hydrierung von Ölen, insbesondere von Fischöl. Pflanzliche Öle wie Sonnenblumenöl können ebenfalls nach dem Verfahren behandelt werden.

**[002]** Diese Hydrierung ist unter anderem erforderlich, um die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen und ein Öl mit dem gewünschten Schmelzpunkt zu erhalten. Die Hydrierung kann unter Verwendung konventioneller Hydrierkatalysatoren wie Nickel oder Edelmetallkatalysatoren durchgeführt werden.

**[003]** Die vorliegende Erfindung verbessert die Ausbeute der Hydrierung, indem ein Platin-Nanopartikel-Trägerkatalysator verwendet wird. Der Träger besteht aus porösem Siliziumdioxid. Die Metallpartikel haben eine mittlere Partikelgröße von 2 bis 8 nm gemäß ASTM 99999/2000. Die Konzentration an Platin im Katalysator liegt im konventionellen Bereich von 0,01 bis 2,5 Gew.-%.

**[004]** Überraschenderweise wurde festgestellt, dass es mit diesem Katalysator möglich ist, Fischöl bei hoher Ausbeute und in kurzer Zeit bis zu einem gewünschten Schmelzpunkt zu hydrieren.



## Ansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Speiseölen in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators und von Wasserstoff, wobei der Katalysator einen festen Träger mit Platin-Nanopartikeln auf dem Träger umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Platin-Konzentration von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 1 Gew.-%, des Katalysators beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Speiseöl Fischöl ist.



**Schreiben des Anmelders**

Smelly Fats Ltd.,  
Oil Alley,  
Whale City, Irland

Fish & Co.,  
Patent Attorneys,  
Cod Avenue 15,  
Fishmarket, Irland

Sehr geehrter Herr Fish,

wie Sie wissen, liegt ein Schwerpunkt meiner Firma auf der Hydrierung von Fischölen, um Öle zu produzieren, die einen erhöhten Schmelzpunkt aufweisen. Es ist daher sehr wichtig, dass meine Patentanmeldung diesen Aspekt der Erfindung abdeckt.

Ich habe die Einwände des Prüfers sorgfältig geprüft und denke nicht, dass sie ein unüberwindbares Hindernis darstellen.

Die mittlere Porengröße des Trägermaterials wurde natürlich durch Stickstoffadsorption bestimmt, wobei wir unsere interne Standardberechnungsmethode verwendet haben. Ich denke, das ist klar.

Beigefügt finden Sie einen Anspruchssatz, mit dem ich die übrigen Einwände des Prüfers ausräumen möchte. Wie Sie sehen, schlage ich vor, die Edelmetallpartikel auf Nanopartikel einzuschränken. Der Begriff "Nanopartikel" ist ein gut definierter Begriff im Gebiet von Katalysatoren und bezieht sich auf Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 1 - 100 nm. Katalysatoren mit größeren Partikeln ergeben schlechtere Ergebnisse.

Das Verfahren ist auch erfinderisch gegenüber dem Handbuch D1 und der Patentanmeldung D2. Die Kombination von Edelmetall-Nanopartikeln und einem Polymer auf einem Träger ist in diesen beiden Dokumenten nicht nahegelegt.



Bitte reichen Sie die Erwiderung noch heute ein. Wenn Sie der Auffassung sind, dass mein Anspruchssatz geändert werden muss, damit unmittelbar ein Patent erteilt werden kann, können Sie das tun, achten Sie jedoch darauf, dass der wichtige Aspekt abgedeckt bleibt. Ich werde heute zu einem Angelausflug aufbrechen und bin daher für die Beantwortung weitere Fragen nicht erreichbar.

Hochachtungsvoll

Marcus Herring



### Vorgeschlagene Ansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Speiseölen in Gegenwart von Wasserstoff und eines Edelmetallkatalysators, wobei der Katalysator einen festen Träger, ~~und Edelmetallpartikeln, vorzugsweise~~ Edelmetall-Nanopartikel auf dem Träger und ein Polymer umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger porös ist und die Poren eine mittels Stickstoffadsorption gemessene durchschnittliche Porengröße von 0,05 bis 2 µm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei ~~der Katalysator weiterhin ein~~ das Polymer umfasst, ~~das~~ eine heterozyklische Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, bevorzugt Stickstoff, enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Edelmetall-Nanopartikel eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 12 nm haben.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Speiseöl Fischöl ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Speiseöl Sojaöl ist.

