

## EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2014

# Epreuve B(Ch)

## Chimie

Cette épreuve contient:

- |   |                                                                      |                     |
|---|----------------------------------------------------------------------|---------------------|
| * | Demande de brevet                                                    | 2014/B(Ch)/FR/1-6   |
| * | Notification                                                         | 2014/B(Ch)/FR/7-8   |
| * | Document D1                                                          | 2014/B(Ch)/FR/9     |
| * | Document D2                                                          | 2014/B(Ch)/FR/10-11 |
| * | Lettre du demandeur<br>(comportant un nouveau jeu de revendications) | 2014/B(Ch)/FR/12-14 |



## Demande de brevet

### Procédé d'hydrogénation des huiles

**[001]** L'invention porte sur un procédé pour hydrogéner les huiles telles que les huiles de poisson ou l'huile de soja, afin d'accroître leur point de fusion. Les huiles hydrogénées sont utiles en cuisine, comme lubrifiants et dans les produits alimentaires.

**[002]** Les huiles ne sont pas complètement hydrogénées jusqu'au point de fusion maximal (jusqu'à devenir des graisses solides), mais jusqu'à une valeur intermédiaire entre le point de fusion maximal et le point de fusion de l'huile de départ. L'huile est soumise à une hydrogénation catalytique en présence d'hydrogène. On utilise des catalyseurs d'hydrogénation tels que les catalyseurs au nickel ou à base de métaux nobles.

**[003]** Le point de fusion désiré est de -10 à 15 °C.

**[004]** Dans les huiles naturelles telles que l'huile de poisson, l'huile de soja ou l'huile de tournesol, l'isomère cis prédomine. Les procédés d'hydrogénation, non seulement accroissent le point de fusion, mais causent également une isomérisation qui aboutit à la formation d'isomères trans à partir d'isomères cis. Dans l'hydrogénation catalytique conventionnelle de l'huile de soja ou de l'huile de poisson, on obtient un produit dont le point de fusion est de -10 à 15 °C. La teneur en isomère trans de l'huile, qui est au départ d'environ 15 %, augmente jusqu'à environ 55 % (selon DIN 38279/2000-1).

**[005]** La consommation d'isomères trans étant réputée nuisible pour la santé, de fait la teneur en isomères trans dans les huiles hydrogénées comestibles devrait être maintenue aussi basse que possible.



**[006]** Les conditions réactionnelles typiques pour hydrogéner les huiles comestibles comprennent un catalyseur d'hydrogénation au nickel, une température de 175 à 200 °C, et une pression d'hydrogène de 0,7 à 2 bars.

**[007]** Il serait très souhaitable d'avoir un procédé d'hydrogénation des huiles comestibles qui produise des huiles hydrogénées comestibles ayant le point de fusion voulu ainsi que des teneurs réduites en isomères trans par rapport aux procédés conventionnels d'hydrogénation.

**[008]** La présente invention fournit un procédé pour hydrogéner les huiles comestibles en présence d'hydrogène et d'un catalyseur à base de métal noble. On utilise un catalyseur à base de métal noble, comprenant un support solide et des particules de métal noble, ou de préférence des nanoparticules de métal noble, sur le support.

**[009]** De préférence, le métal noble est présent sous forme de nanoparticules ayant une taille particulaire moyenne allant de 1 à 12 nm, selon ASTM 99999/2000.

**[010]** D'après un mode de réalisation préféré, le catalyseur est constitué de trois composants. Dans ce mode de réalisation préféré le catalyseur comprend, en plus du support et des nanoparticules, un polymère contenant un groupe hétérocyclique. L'hétéroatome est de préférence l'azote. Ce catalyseur a comme avantage supplémentaire que le procédé non seulement produit une quantité moindre d'isomère trans, mais est également plus actif au niveau de l'hydrogénation des huiles. Un catalyseur plus actif signifie que le point de fusion désiré est atteint plus rapidement.



**[011]** Le catalyseur est produit au moyen d'une méthode conventionnelle. Si un polymère doit être présent dans le catalyseur, le polymère est préférentiellement dissout dans la solution d'un précurseur de métal noble. De tels catalyseurs sont connus et on les utilise pour éliminer l'oxyde nitreux des gaz d'échappement.

**[012]** Généralement, la concentration en métal noble est de 0,01 à 15 % en poids rapportée au poids du catalyseur sous forme réduite, la préférence allant à une teneur de 0,1 à 5,0 % en poids.

**[013]** Le métal noble peut être choisi dans le groupe constitué par le platine (Pt), le palladium (Pd), l'iridium (Ir), le rhodium (Rh), le ruthénium (Ru), l'or (Au), l'argent (Ag) et leurs combinaisons. Le métal qui a la plus grande préférence est le platine.

**[014]** Le matériau de support peut être n'importe quel support qui reste stable pendant le procédé. Par exemple, le carbone, la silice ou l'oxyde d'aluminium remplissent cette condition. On peut aussi utiliser des tamis moléculaires. Le support est préférentiellement poreux, avec des pores ayant une taille moyenne de pores de 0,05 à 2  $\mu\text{m}$ .

**[015]** Les polymères contenant un groupe hétérocyclique comprennent de préférence l'hétérocycle comme groupe latéral. Pendant l'hydrogénation, le groupe hétérocyclique forme un complexe avec les atomes métalliques dans les particules. Le polymère ayant la plus grande préférence est la PVP (polyvinylpyrrolidone) qui est réputé fournir les meilleurs résultats.

**[016]** La concentration de polymère dans le catalyseur final peut varier considérablement. Une concentration jusqu'à 15 % ou même plus rapportée au poids du catalyseur sous forme réduite est appropriée. Toutefois si l'on utilise moins de 0,1 % en poids de polymère, aucun effet n'est observé.



**[017]** L'hydrogénation des huiles, préférentiellement de l'huile de poisson, peut avoir lieu selon la pratique usuelle dans l'art antérieur. Température, durée et pression d'hydrogène peuvent être dûment choisies en fonction du point de fusion et de la concentration d'isomères trans souhaités. En général, la température sera de 30 à 200 °C, la pression d'hydrogène de 1 à 200 bars (absolus), et la durée de 5 min à 4 heures.

**[018]** Les exemples suivants illustrent l'invention :

**Exemple 1 : Hydrogénation de l'huile de poisson pour donner un produit ayant un point de fusion de 0 à 10 °C**

**[019]** On a hydrogéné 50 g d'huile de poisson à une pression d'hydrogène de 5 bars et une température de 50 °C, en présence d'un catalyseur au platine sur support de silice, lequel catalyseur contient 1 % en poids de nanoparticules de platine ayant une taille particulaire moyenne de 4 nm et 0,1 % en poids de PVP. L'huile de départ avait un point de fusion de -44 °C et contenait 15 % d'isomères trans. On a procédé à l'hydrogénation jusqu'à obtenir un point de fusion de 5 °C. Ce point de fusion a été atteint après 35 minutes. L'huile obtenue contenait 29 % d'isomères trans.



**Exemples 2 - 8**

**[020]** On a répété l'expérience de l'exemple 1 en utilisant des concentrations différentes de PVP. Dans les exemples 6 à 8, le point de fusion du produit a été fixé à 10 °C. Les résultats figurent au tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1**

| <b>Exemple</b> | <b>Point de fusion (°C)</b> | <b>Concentration de PVP (% en poids)</b> | <b>Durée (min)</b> | <b>Taille particulaire moyenne (nm)</b> | <b>Concentration de platine (% en poids)</b> | <b>Isomères trans (%)</b> |
|----------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|
| <b>2</b>       | 5                           | 0                                        | 40                 | 4                                       | 1                                            | 40                        |
| <b>3</b>       | 5                           | 0,05                                     | 40                 | 4                                       | 1                                            | 40                        |
| <b>4</b>       | 5                           | 0,3                                      | 15                 | 4                                       | 1                                            | 23                        |
| <b>5</b>       | 5                           | 1,5                                      | 20                 | 4                                       | 1                                            | 20                        |
| <b>6</b>       | 10                          | 0                                        | 50                 | 4                                       | 1                                            | 45                        |
| <b>7</b>       | 10                          | 1,5                                      | 28                 | 4                                       | 1                                            | 31                        |
| <b>8</b>       | 10                          | 1,5                                      | 35                 | 4                                       | 1                                            | 29                        |



## Revendications

1. Procédé pour hydrogéner les huiles comestibles en présence d'hydrogène et d'un catalyseur à base de métal noble, lequel catalyseur comprend un support solide et des particules de métal noble, de préférence des nanoparticules de métal noble, sur le support.
2. Procédé selon la revendication 1, où le support est poreux, les pores ayant une taille moyenne des pores de 0,05 à 2  $\mu\text{m}$ .
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où le catalyseur comprend en outre un polymère contenant un groupe hétérocyclique ayant au moins un hétéroatome, lequel est de préférence l'azote.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, où les nanoparticules de métal noble ont une taille particulière moyenne de 1 à 12 nm.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, où l'huile comestible est l'huile de poisson.
6. Procédé selon les revendications 1 à 4, où l'huile comestible est l'huile de soja.



**Notification selon l'article 94(3) CBE**

1. L'examen est basé sur la demande telle que déposée initialement.
2. Il est fait référence aux documents suivants; les numéros d'ordre qui leur sont attribués seront utilisés tout au long de la procédure :
  - D1 : Handbook of Fish Oil Hydrogenation, 1965
  - D2 : EP-A-3 000 001, publié le 03.01.2007
3. La revendication 2 est contraire à l'article 84 CBE puisque la taille moyenne des pores n'est pas clairement définie. On sait qu'il existe, pour déterminer la taille des pores, plusieurs méthodes standardisées donnant des résultats différents. La demande ne divulgue pas de méthode pour déterminer la taille moyenne des pores.
4. Les revendications 1 et 3 à 5 ne sont pas nouvelles (article 54(2) CBE). D1 divulgue l'hydrogénation de l'huile de poisson au moyen d'un catalyseur à métal noble sur support. Les revendications 1, 3 et 5 ne sont pas nouvelles par rapport à D1. D2 divulgue le même procédé que la présente demande. Comme toutes les caractéristiques des revendications 1, 4 et 5 sont divulguées dans D2, ces revendications manquent de nouveauté.
5. La revendication 6 est évidente par rapport à D1 et D2 (article 56 CBE). Bien que D1 et D2 ne divulguent pas l'utilisation d'huile de soja, il est bien connu que l'huile de soja est une huile utilisée dans l'alimentation, tout comme l'huile de poisson. Compte tenu que le demandeur lui-même estime que l'huile de poisson et l'huile de soja sont équivalentes (cf. également le paragraphe [004]), l'utilisation de l'huile de soja semble évidente.





6. Si le demandeur souhaite maintenir sa demande, de nouvelles revendications prenant en considération les objections ci-dessus devront être déposées. Il y aura lieu de veiller à ce que les nouvelles revendications satisfassent aux exigences de la CBE quant à la clarté, la nouveauté, l'activité inventive et éventuellement l'unité d'invention (articles 84, 54, 56 et 82 CBE). Il conviendra également de veiller à ce que les modifications n'introduisent pas d'objet allant au-delà du contenu de la demande telle que déposée initialement (article 123(2) CBE).
7. Dans la lettre de réponse l'approche problème-solution devrait être suivie, et en particulier la différence entre les nouvelles revendications et l'art antérieur divulgué dans les documents D1 et D2 devrait être indiquée. Le problème technique à la base de l'invention par rapport à l'état antérieur de la technique le plus proche et la solution apportée à ce problème doivent aisément découler des déclarations du demandeur.
8. Pour faciliter l'examen quant à la question de savoir si les nouvelles revendications renferment des éléments allant au-delà du contenu de la demande telle que déposée, il est demandé au demandeur d'identifier de façon précise où, dans les pièces de la demande, les modifications proposées trouvent une base (article 123(2) et règle 137(4) CBE).



**Document D1**

**Handbook of Fish Oil Hydrogenation, 1965**

**[001]** Des recherches approfondies ont été effectuées concernant une méthode pour hydrogéner l'huile de poisson afin d'obtenir un produit ayant un point de fusion plus élevé et contenant peu d'isomères trans. Une méthode particulière d'hydrogénation de l'huile de poisson utilise des conditions d'hydrogénation qui favorisent l'hydrogénation par rapport à l'isomérisation. Cette méthode utilise une température basse de 30 à 40 °C et une pression d'hydrogène élevée de 150 à 200 bars (absolus). Cette méthode permet d'obtenir une teneur en isomères trans d'environ 20 % (selon DIN 38279/2000-1) pour une huile hydrogénée ayant un point de fusion de 5 °C. Le temps de réaction est typiquement de 3 à 4 heures.

**[002]** Le matériau à activité catalytique est sous forme métallique et est généralement le nickel ou un métal noble, présent sur un support solide poreux (généralement la silice). Le catalyseur est en suspension dans l'huile de poisson.

**[003]** Dans cette réaction, le catalyseur doit être séparé par filtration de l'huile une fois la réaction terminée. L'adjonction de divers matériaux au catalyseur a été étudiée quant à leur effet sur sa filtrabilité. Des tamis moléculaires et des polymères (polyvinylpyrrolidone, polyéthylène et chlorure de polyvinyle) ont été testés dans une concentration de 0,05 % rapportée au poids du catalyseur sous forme réduite. La polyvinylpyrrolidone est un polymère ayant un hétérocycle comme groupe latéral. L'hétéroatome est l'azote. On s'est rendu compte que ces additifs n'amélioreraient pas la filtrabilité, pas plus qu'ils n'influaient de quelque façon que ce soit sur la réaction.



**Document D2**

**EP-A-3 000 001**

**[001]** La présente invention concerne l'hydrogénation des huiles, en particulier de l'huile de poisson. Le procédé permet aussi de traiter des huiles végétales telles que l'huile de tournesol.

**[002]** Cette hydrogénation est nécessaire notamment pour accroître la résistance à l'oxydation et pour obtenir une huile ayant le point de fusion désiré. L'hydrogénation peut s'effectuer au moyen de catalyseurs d'hydrogénation conventionnels, tels que les catalyseurs au nickel ou aux métaux nobles.

**[003]** La présente invention améliore le rendement de l'hydrogénation moyennant l'utilisation d'un catalyseur à nanoparticules de platine sur support. Le support est la silice poreuse. Les particules de métal ont une taille particulière moyenne allant de 2 à 8 nm, selon ASTM 99999/2000. La concentration en platine du catalyseur se situe dans la plage conventionnelle de 0,01 à 2,5 % en poids.

**[004]** De manière surprenante on a trouvé que ce catalyseur permet d'hydrogéner l'huile de poisson jusqu'au point de fusion souhaité, avec un rendement élevé et en un temps très court.



## Revendications

1. Procédé pour hydrogéner les huiles comestibles en présence d'un catalyseur à métal noble et d'hydrogène, lequel catalyseur comprend un support solide et des nanoparticules de platine sur le support.
2. Procédé selon la revendication 1, où la concentration en platine est de 0,01 à 2,5 % en poids, de préférence de 0,5 à 1 % en poids, du catalyseur.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, où l'huile comestible est l'huile de poisson.



**Lettre du demandeur**

Smelly Fats Ltd.,  
Oil Alley  
Whale City, Irlande

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

Cher Monsieur Fish,

Comme vous le savez, mon entreprise s'occupe tout spécialement de l'hydrogénation d'huiles de poisson pour produire des huiles ayant un point de fusion plus élevé. Il est essentiel que ma demande de brevet couvre cet aspect de l'invention.

J'ai passé soigneusement en revue les objections de l'examineur, et je ne pense pas qu'elles constituent un obstacle insurmontable.

La taille moyenne des pores du matériau de support était bien sûr mesurée par adsorption d'azote, au moyen de notre méthode de calcul interne standardisée. Je pense que cela est clair.

Vous trouverez en annexe à la présente un jeu de revendications que j'ai rédigées pour surmonter les autres objections de l'examineur. Comme vous pouvez le constater, je propose de limiter les particules de métal noble aux nanoparticules. Le terme "nanoparticules" a un sens bien défini dans le domaine des catalyseurs et désigne des particules dont la taille particulière moyenne va de 1 à 100 nm. Les catalyseurs avec des particules plus grandes donnent des résultats moins bons.

Le procédé est également inventif par rapport au Handbook D1 et par rapport à la demande de brevet D2. Ces deux documents ne suggèrent pas de combiner un polymère et des nanoparticules de métal noble sur un support.



N'oubliez pas de déposer votre réponse aujourd'hui même. Si vous estimez nécessaire de modifier mon jeu de revendications afin d'obtenir un brevet immédiatement, n'hésitez pas à le faire, pour autant que l'aspect important reste couvert. Je pars aujourd'hui pour une partie de pêche et je ne serai plus joignable pour répondre à des questions supplémentaires.

Sincères salutations,

Marcus Herring



**Revendications proposées**

1. Procédé pour hydrogéner les huiles comestibles en présence d'hydrogène et d'un catalyseur à base de métal noble, lequel catalyseur comprend un support solide, ~~et des particules, de préférence~~ des nanoparticules de métal noble sur le support et un polymère.
2. Procédé selon la revendication 1, où le support est poreux, les pores ayant une taille moyenne de 0,05 à 2  $\mu\text{m}$  telle que mesurée par adsorption d'azote.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où ledit ~~catalyseur comprend en outre un~~ polymère ~~contenant~~ contient un groupe hétérocyclique ayant au moins un hétéroatome, lequel est de préférence l'azote.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, où les nanoparticules de métal noble ont une taille particulière moyenne de 1 à 12 nm.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, où l'huile comestible est l'huile de poisson.
6. Procédé selon les revendications 1 à 4, où l'huile comestible est l'huile de soja.

