



BUNDESPATENTGERICHT

15 W (pat) 339/04

(Aktenzeichen)

Verkündet am
22. Juni 2009

...

BESCHLUSS

In der Einspruchssache

betreffend das Patent 102 15 641

...

...

hat der 15. Senat (Technischer Beschwerdesenat) des Bundespatentgerichts auf die mündliche Verhandlung vom 22. Juni 2009 unter Mitwirkung des Vorsitzenden Richters Dr. Feuerlein, der Richterin Schwarz-Angele und der Richter Dr. Egerer und Dr. Lange

beschlossen:

Das Patent 102 15 641 wird widerrufen.

Gründe

I.

Auf die am 9. April 2002 eingereichte Patentanmeldung hat das Deutsche Patent- und Markenamt das Patent 102 15 641 mit der Bezeichnung

„Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren“

erteilt. Veröffentlichungstag der Patenterteilung ist der 27. November 2003. Die Patentansprüche in der erteilten Fassung gemäß Streitpatent lauten wie folgt:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind, in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält, vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160°C, vorzugsweise zwischen 100 und 150°C, erfolgt.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copoly-

meren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile erfolgt, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln und die vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanatterminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen, cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170°C, vorzugsweise zwischen 80 und 130°C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.

13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesaktivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.

20. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzinn oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.
22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.
23. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomerem Diisocyanat.
24. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20°C mindestens 1.500 mPas, insbesondere mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.
25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer einen Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, enthält.
26. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ausgewählt ist aus der Gruppe von MDI-Prepolymeren, TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren.

27. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.
28. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.
29. Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28.
30. Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:
Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und
mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält,
wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
31. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nichtisocyanatreaktive Bestandteile enthält, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln.
32. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 30 oder 31, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 7 bis 28.
33. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 29 bis 32 in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.
34. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 29 bis 32.

Gegen die Patenterteilung haben die H... AG & Co. KGaA in D...,
(Einsprechende I), mit Schriftsatz vom 25. Februar 2004, eingegangen per Telefax
am 26. Februar 2004, und die K... GmbH & Co. KG,
in W..., (Einsprechende II), mit Schriftsatz vom 27. Februar 2004,
eingegangen per Telefax am 27. Februar 2007, Einspruch erhoben und beantragt,
das Patent mangels Neuheit und mangels erfinderischer Tätigkeit in vollem
Umfang zu widerrufen. Sie stützen sich dabei auf die Druckschriften

(1a) DE 101 50 722 A1

(1b) WO 03/33562 A1

(2) WO 01/40342 A1

(3) DE 197 00 014 A1

(4) DE 42 32 015 A1

(5) EP 0 511 566 A1

(6a) Technische Informationen zu VORAMER* RR 1020, Januar 2000

(6b) Technische Informationen zu VORAMER* RM 1022, Januar 2000

(6c) Technische Informationen zu VORASTAR* B 1500, Januar 2000

(6d) Technische Informationen zu VORASTAR* B 1505, Januar 2000.

(7) DE 29 17 314 B1

(8) DE 198 51 182 A1

(9) DE 100 30 908 A1

(10) DE 199 57 351 A1

(11) DE 199 31 997 A1

- (12) Merkblatt der Berufsgenossenschaft Chemie „Polyurethan-Herstellung und Verarbeitung/Isocyanate“
- (13) EP 0 204 970 A2
- (13a) US 4 888 124 A

- (14) WO 99/58590 A1
- (14a) DE 198 20 270 A1

- (15) EP 0 922 720 A1

- (16) DE 195 04 007 A1

- (17) Rundschreiben M 21/99 vom 7. Sept. 1999 des Industrieverb. Klebstoffe e.V., Neuklassifizierung MDI/TDI „Merkblatt des Technischen Ausschusses zur Kennzeichnung“

- (18) Schreiben Dr. Herbert Blankenheim, Bayer AG, v 5. Nov. 1999 an Herrn Vuchetich, Klebchemie M.G. Becker GmbH + Co. KG

- (19) EP 511 586 A1.

Des Weiteren hat die Einsprechende II vorgebracht, das Patent offenbare die Erfindung nicht so deutlich und vollständig, dass ein Fachmann sie ausführen könne, und im Erteilungsverfahren seien unzulässige Erweiterungen vorgenommen worden.

Die Patentinhaberin hat dem Vorbringen der Einsprechenden mit Schriftsatz vom 8. Juni 2004 widersprochen und beantragt, das Patent in vollem Umfang aufrechtzuerhalten. Mit Schriftsatz vom 28. September 2004 verteidigt sie das Streitpatent hilfsweise mit den Hilfsanträgen I bis IV und legt hierzu eine ausführliche Begründung vor, die sie mit Schriftsatz vom 30. August 2005 ergänzt hat.

Das Patent weise gegenüber dem vorgebrachten Stand der Technik nicht nur die erforderliche Neuheit auf, sondern beruhe demgegenüber auch auf einer erfinderischen Tätigkeit. Es liege auch keine unzulässige Erweiterung gegenüber den ursprünglichen Unterlagen vor, wobei sie hilfsweise auf die Anspruchsfassung gemäß Hilfsantrag I verweist. Auch sei die Ausführbarkeit im beanspruchten Umfang gegeben.

In der mündlichen Verhandlung am 22. Juni 2009 überreichte die Patentinhaberin des Weiteren Anspruchsfassungen gemäß Hilfsanträgen V und VI.

Die Anspruchsfassungen der Hilfsanträge I bis VI lauten wie folgt:

Hilfsantrag I:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem
 - in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt und die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind,
 - in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält, vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, erfolgt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copolymeren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile erfolgt, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln und die vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanatterminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen, cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze

eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-di-

phenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesaktivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.
19. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutyl-

zinns oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.

21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.
22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomeren Diisocyanat.
23. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 1.500 mPas, insbesondere mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.
24. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ausgewählt ist aus der Gruppe von MDI-Prepolymeren, TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren.
25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.

26. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.
27. Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26.
28. Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:
- Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und
 - mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält,
- wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
29. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nichtisocyanatreaktive Bestandteile enthält, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln.
30. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 28 oder 29, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 5 bis 26.

31. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 30 in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.
32. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 30.

Hilfsantrag II:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem
 - in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt und die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind,
 - in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält und ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren, vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, erfolgt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copolymeren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile erfolgt, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln und die vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanatterminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen, cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze

eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-di-

phenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesaktivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.
19. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutyl-

zinns oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.

21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.
22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomeres Diisocyanat.
23. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 1.500 mPas, insbesondere mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.
24. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.
25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie

NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.

26. Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25.
27. Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:
 - Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und
 - mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält und ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren,wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
28. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nichtisocyanatreaktive Bestandteile enthält, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln.
29. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 27 oder 28, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 5 bis 25.
30. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 29 in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.
31. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 29.

Hilfsantrag III:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem
 - in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt und die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind,
 - in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-% vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält, wobei das isocyanatterminierte Prepolymer höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält, ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem

monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, erfolgt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copolymeren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile erfolgt, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln und die vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanatterminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen,

cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclo-

hexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesaktivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.
19. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzinn- oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.
21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.
22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomeren Diisocyanat.
23. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.
24. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.

25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.
26. Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25.
27. Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:
- Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und
 - mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält, und ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und dessen Viskosität bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,
- wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
28. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nichtisocyanatreaktive Bestandteile enthält, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln.

29. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 27 oder 28, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 5 bis 25.
30. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 29 in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.
31. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 29.

Hilfsantrag IV:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem
 - in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt und die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind,
 - in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-% vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält, wobei das isocyanatterminierte Prepolymer höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält, ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,

wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln, erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, erfolgt.
 5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copolymeren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.
 7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.
-

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Bestandteile vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanatterminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen, cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.
 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.
 12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.
-

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.
 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.
 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.
 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.
 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.
 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesak-
-

tivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.

19. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.
 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzinn- oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.
 21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.
 22. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomeres Diisocyanat.
 23. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.
-

24. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.
 25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.
 26. Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25.
 27. Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:
 - Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und
 - mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält, und ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und dessen Viskosität bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,
 - nichtisocyanatreaktive Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln,
-

wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält,

28. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 27, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 5 bis 25.
 29. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 28 in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.
 30. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 28.
-

Hilfsantrag V:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem
- 5
- in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt und die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind, und wobei als Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist, eingesetzt wird, und
- 10
- in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%
- 15
- 20
- 25
- 30
- vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält, wobei das isocyanatterminierte Prepolymer höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält, ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,
- wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln, erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, erfolgt.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copolymeren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Bestandteile vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanatterminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen, cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.

~~12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.~~

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (PODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.
13. 15. Verfahren nach einem der Ansprüche ^{Wandelungen} 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.
13. 16. Verfahren nach einem der Ansprüche ^{Wandelungen} 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.
14. 17. Verfahren nach einem der Ansprüche ^{Wandelungen} 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.
15. 18. Verfahren nach einem der Ansprüche ^{Wandelungen} 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesak-

tivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.

16. ~~19.~~ Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.

17. ~~20.~~ Verfahren nach Anspruch ^{16.} ~~19.~~, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzins oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.

18. ~~21.~~ Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.

15. ~~22.~~ Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomeren Diisocyanat.

20. ~~23.~~ Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.

21. ~~24.~~ Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.

22. ~~25.~~ Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.

23. ~~26.~~ Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ~~25.~~
22

24. ~~27.~~ Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:

- Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und wobei das
- mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält, und ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und dessen Viskosität bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,
- nichtisocyanatreaktive Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln,

Diisocyanat ein unsymmetrisch substituierendes Diisocyanat ist, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthält,

wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält,

~~25~~ ~~28~~. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch ~~27~~²⁴, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 5 bis ~~28~~₂₂.

~~26~~ ~~29~~. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche ~~26~~²³ bis ~~28~~²⁵ in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.

~~27~~ ~~30~~. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche ~~26~~²³ bis ~~28~~²⁵.

Hilfsantrag VI:

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren, bei dem

- in einem ersten Verfahrensschritt (a) mindestens ein isocyanatreaktives Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in der Schmelze umgesetzt wird, wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt und die Umsetzung in Schritt (a) derart durchgeführt wird, daß in der nach Durchführung von Schritt (a) vorhandenen Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind, *und wobei als Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist, eingesetzt wird, und*
- in einem zweiten Verfahrensschritt (b) anschließend das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-% vermischt werden in der Weise, daß die resultierende Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat enthält, wobei das isocyanatterminierte Prepolymer höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymer, enthält, ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,

wobei die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) und/oder die in Schritt (b) durchgeführte Vermischung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes mit dem isocyanatterminierten Prepolymer in Gegenwart nichtisocyanatreaktiver Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemiteln, erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer mindestens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise isocyanatreaktive H-Atome pro Molekül besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Mercapto-, Silyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des isocyanatreaktiven Polymers mit dem monomeren Diisocyanat in Schritt (a) bei Temperaturen zwischen 50 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, erfolgt.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1.000 g/mol, insbesondere von 2.000 bis 8.000 g/mol, vorzugsweise von 2.000 bis 5.000 g/mol, aufweist.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das isocyanatreaktive Polymer ableitet von isocyanatreaktiven Polymeren und/oder Copolymeren und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von isocyanatreaktiven Polyestern, Polycaprolactonpolyestern, Polyethern, Polyurethanen, Polyamiden, Polytetrahydrofuranen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten sowie deren Copolymeren und Mischungen, jeweils mit isocyanatreaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxylfunktionen.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatreaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von hydroxylfunktionalisierten Polymeren, insbesondere hydroxylfunktionalisierten Polyestern und/oder hydroxylfunktionalisierten Polyethern, vorzugsweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Bestandteile vorzugsweise homogen über das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das isocyanat-terminierte Prepolymer verteilt oder hiermit vermischt sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Harze ausgewählt sind aus der Gruppe von aliphatischen, cyclischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffharzen, Terpenphenolharzen, Cumaron-Indenharzen, α -Methylstyrolharzen, polymerisierten Tallharzestern oder Ketonaldehydharzen, insbesondere wobei die Harze eine niedrige Säurezahl, vorzugsweise mit Werten kleiner als 1 mg KOH/g, aufweisen.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe von (i) Ethylen/Vinylacetat-Polymeren oder -Copolymeren, insbesondere solchen mit Vinylacetat-Gehalten zwischen 12 und 40 Gew.-%, insbesondere 18 bis 28 Gew.-%, und/oder mit Schmelzindices (MFIs, DIN 53735) von 8 bis 800, insbesondere 150 bis 500; (ii) Polyolefinen, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 25.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 g/mol, und/oder mit Erweichungsbereichen nach Ring und Kugel zwischen 80 und 170 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C; und (iii) (Meth-)Acrylaten wie Styrol(meth-)acrylaten sowie Mischungen dieser Verbindungen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtisocyanatreaktiven Wachse ausgewählt sind aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachsen, sowie auf dieser Basis modifizierten Wachsen.
- ~~12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ein aliphatisches und/oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere mit freien endständigen NCO-Gruppen, ist.~~

- ~~13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Diisocyanatodiphenylmethanen (MDIs), insbesondere 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, sowie Mischungen verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane; 1,5-Diisocyanatonaphthalin (NDI); Diisocyanatotoluolen (TDIs), insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluol, sowie TDI-Urethdionen, insbesondere dimerem 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), und TDI-Harnstoffen; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) und dessen Isomeren und Derivaten, insbesondere Di-, Tri- und Polymerisaten, sowie IPDI-Isocyanurat (IPDI-T); 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI); 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIH); sowie Mischungen und Prepolymeren der zuvor genannten Verbindungen.~~
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat ist, das zwei ~~NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.~~
- ^(Wurde geändert)
12. 15. Verfahren nach einem der Ansprüche ~~12 bis 14~~, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein Gemisch aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist, vorzugsweise mit einem Gehalt an 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgemisch.
- ^(Wurde geändert)
13. 16. Verfahren nach einem der Ansprüche ~~12 bis 14~~, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.
- ^(Wurde geändert)
14. 17. Verfahren nach einem der Ansprüche ~~12 bis 16~~, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein maskiertes oder blockiertes Diisocyanat ist, welches insbesondere unter Wärme- und/oder Feuchtigkeitseinwirkung die blockierenden oder maskierenden Gruppen abspaltet.
- ^(Wurde geändert)
15. 18. Verfahren nach einem der Ansprüche ~~12 bis 17~~, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein verkapseltes oder oberflächendesaktiviertes Isocyanat ist, insbesondere wobei die Verkapselung oder Oberflächendesak-

tivierung vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufbricht.

- ~~16.~~ ^{19.} Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Katalysators abläuft.
- ~~17.~~ ^{20.} Verfahren nach Anspruch ~~19.~~ ^{16.}, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von in der Polyurethanchemie gängigen und bekannten Katalysatoren, nämlich organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzinn- oder aber organischen Eisen-, Blei-, Cobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zinkverbindungen und Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie Katalysatoren auf Aminbasis wie tertiären Aminen, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Dimorpholinodiethylether sowie deren Mischungen, insbesondere wobei der Gehalt an Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyurethan-Zusammensetzung, beträgt.
- ~~18.~~ ^{21.} Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer in Schritt (b) erhältlich ist durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer, gefolgt von einer Entfernung des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats, vorzugsweise durch Verdampfen/Abdampfen des nichtreagierten Di- oder Polyisocyanats oder durch Strippen mit mono- oder difunktionellen isocyanatreaktiven Additiven wie Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen.
- ~~19.~~ ^{22.} Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das isocyanatterminierte Prepolymer ganz frei ist von monomeren Diisocyanat.
- ~~20.~~ ^{23.} Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des isocyanatterminierten Prepolymers bei 20 °C mindestens 3.000 mPas, vorzugsweise mindestens 8.000 mPas, besonders bevorzugt mindestens 10.000 mPas, beträgt.

21. 24. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) das oder die in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% des monomerfreien isocyanatterminierten Prepolymers, bezogen auf das Umsetzungsprodukt, vermischt werden.

22. 25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die in Schritt (b) erhaltene Gesamtzusammensetzung, freie NCO-Gruppen enthält, wobei hiervon höchstens 0,1 Gew.-% durch monomeres Diisocyanat zur Verfügung gestellt werden.

26. ~~Polyurethan-Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25.~~

27. Polyurethan-Zusammensetzung mit geringem Anteil an Diisocyanatmonomeren, enthaltend:

- Umsetzungsprodukt(e) aus der in der Schmelze durchgeführten Reaktion von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat, wobei das oder die Umsetzungsprodukte höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen enthalten, und
- mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das oder die Umsetzungsprodukte, mindestens eines isocyanatterminierten Prepolymers mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%, das höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das isocyanatterminierte Prepolymere, enthält, und ausgewählt ist aus der Gruppe von TDI-Prepolymeren und MDI/TDI-Prepolymeren und dessen Viskosität bei 20 °C mindestens 1.500 mPas beträgt,
- nichtisocyanatreaktive Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe von nichtisocyanatreaktiven Polymeren, Harzen, Wachsen, Füllstoffen, Additiven und/oder Lösemitteln.

- wobei die Gesamtzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält,
28. Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 27, gekennzeichnet durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils eines oder mehrerer der Ansprüche 2, 3 sowie 5 bis 25.
 29. Verwendung einer Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 28 in einem Klebverfahren, insbesondere einem Schmelzklebverfahren, oder zu Beschichtungszwecken.
 30. Klebstoff oder Beschichtungsmasse, enthaltend eine Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 28.

Außerdem verteidigt die Patentinhaberin das Patent auf Grundlage weiterer Hilfsanträge Ia bis IVa, die sich von den Hilfsanträgen I bis IV durch die Streichung aller verfahrensunabhängig formulierten Sachansprüche unterscheiden, sowie weiterer Hilfsanträge Ib bis IVb, die sich von den Hilfsanträgen I bis IV dadurch unterscheiden, dass sie nurmehr auf die Verfahrensansprüche beschränkt sind.

Die Patentinhaberin stellt den Antrag,

das Patent vollumfänglich aufrecht zu erhalten,

hilfsweise das Patent beschränkt aufrecht zu erhalten auf Grundlage der Hilfsanträge I bis IV, überreicht mit Schriftsatz vom 28. September 2004,

weiter hilfsweise auf Grundlage der Hilfsanträge V und VI, überreicht in der mündlichen Verhandlung,

sowie weiter hilfsweise auf Grundlage der Hilfsanträge Ia bis IVa, welche sich von den Hilfsanträgen I bis IV durch die Streichung

aller verfahrensunabhängig formulierter Sachansprüche unterscheiden,

und weiter hilfsweise auf Basis der Hilfsanträge Ib bis IVb, welche sich von den Hilfsanträgen I bis IV dadurch unterscheiden, dass sie nur auf die Verfahrensansprüche beschränkt sind,

mit der Maßgabe, dass folgende Reihenfolge eingehalten wird:
Hilfsantrag I, Ia, Ib, II, IIa, IIb, III, IIIa, IIIb, IV, IVa, IVb, V, VI.

Die Einsprechende I stellt den Antrag,

das Patent vollumfänglich zu widerrufen.

Die Einsprechende II stellt den Antrag,

das Patent vollumfänglich zu widerrufen.

Wegen weiterer Einzelheiten des Vorbringens der Beteiligten wird auf den Inhalt der Akte verwiesen.

II.

Der Senat entscheidet im Einspruchsverfahren auf Grund mündlicher Verhandlung in entsprechender Anwendung von § 78 und § 147 (3) PatG, nachdem die Beteiligten Terminsanträge gestellt haben (vgl auch BPatG 34. Senat, Mitt. 2002, 417).

Das Bundespatentgericht bleibt auch nach Wegfall des § 147 Abs. 3 PatG für die Entscheidung über die Einsprüche zuständig, die in der Zeit vom 1. Januar 2002 bis zum 30. Juni 2006 eingelegt worden sind. Es bestehen weder Zweifel an der

Verfassungsmäßigkeit des § 147 Abs. 3 PatG (BGH GRUR 2007, 859 - Informationsübermittlungsverfahren I), noch berührt die Aufhebung der Bestimmung ihre Geltung für alle bereits tatbestandlich erfassten Fälle (BPatG 19 W (pat) 344/04 und 23 W (pat) 313/03). Nach dem allgemeinen verfahrensrechtlichen Grundsatz der perpetuatio fori (§ 261 Abs. 3 Nr. 2 ZPO) besteht eine einmal begründete gerichtliche Zuständigkeit vielmehr fort, solange der Gesetzgeber nichts anderes bestimmt hat (BGH GRUR 2007, 862 - Informationsübermittlungsverfahren II; bestätigt durch: BGH GRUR 2009, 184 - Ventilsteuerung).

III.

Die zulässigen Einsprüche haben in der Sache Erfolg und führen zum Widerruf des Patents.

Dem Antrag der Einsprechenden auf Widerruf des Streitpatents in vollem Umfang ist stattzugeben. Denn einem Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Zusammensetzung mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren sowie einer betreffenden Polyurethanzusammensetzung sowohl in der erteilten Fassung (Hauptantrag) als auch in den Fassungen gemäß den Hilfsanträgen I, Ia, Ib, II, IIa, IIb, III, IIIa, IIIb, IV, IVa, IVb, V, VI mangelt es an der erforderlichen Neuheit gegenüber der älteren deutschen Anmeldung DE 101 50 722 A1 (1a).

1. Der Gegenstand des Streitpatents in der erteilten Fassung und damit nach Hauptantrag betrifft gemäß Patentanspruch 1 ein

- 1) Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanzusammensetzung
- 1.1) mit einem geringen Anteil an Diisocyanatmonomeren

- 2) durch Umsetzung von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer mit mindestens einem monomeren Diisocyanat (erster Schritt)
 - 2.1) in der Schmelze
 - 2.2) derart, dass nach erfolgter Umsetzung in der Mischung höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen vorhanden sind,

und

- 3) Vermischen der erhaltenen Umsetzungsprodukte mit mindestens einem isocyanatterminierten Präpolymer (zweiter Schritt)
 - 3.1) in mindestens 20 Gew.-% bezogen auf das Umsetzungsprodukt
 - 3.2) mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-%
 - 3.3) und höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat
- 4) die resultierende Gesamtzusammensetzung enthält weniger als 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat.

Gemäß Patentanspruch 29 der erteilten Fassung betrifft der Gegenstand des Streitpatents eine Polyurethanzusammensetzung, die nach einem Verfahren mit den Merkmalen 1 bis 4 des Patentanspruchs 1 erhältlich ist, gemäß Patentansprüchen 30 bis 32 Polyurethanzusammensetzungen mit den im Wesentlichen stofflichen Merkmalen aus den Patentansprüchen 1, 2, 3 sowie 7 bis 28, gemäß Patentanspruch 33 die Verwendung dieser Polyurethanzusammensetzungen in einem Klebverfahren oder zu Beschichtungszwecken, und schließlich gemäß Patentanspruch 34 einen Klebstoff oder eine Beschichtungsmasse enthaltend eine Polyurethanzusammensetzung nach einem der Patentansprüche 29 bis 32.

2. Die Einsprechende II hat unzulässige Erweiterung der erteilten Fassung gegenüber den ursprünglich eingereichten Unterlagen und damit den Widerrufgrund der mangelnden Offenbarung geltend gemacht, und zwar bezüglich der Merkmale 2.2 und 3.2 sowie bezüglich Patentanspruch 30 wegen fehlendem Rückbezug auf Patentanspruch 5.

Das Verfahren mit den Merkmalen 1 bis 2.1 und 3 bis 4 gemäß Patentanspruch 1 in der erteilten Fassung des Streitpatents (Hauptantrag) ergibt sich unmittelbar aus den ursprünglichen Unterlagen [vgl. urspr. Unterl. Anspr. 1 (Merkmale 1, 1.1, 2, 3, 4) i. V. m. Anspr. 4 (Merkmal 2.1), Anspr. 23 (Merkmal 3.3), Anspr. 25 (Merkmal 3.2) und Anspr. 27 (Merkmal 3.1)].

Die Merkmale der Patentansprüche 2 bis 29 sowie 31 bis 34 der erteilten Fassung des Streitpatents, ausgenommen das Merkmal 2.2, ergeben sich aus den ursprünglichen Ansprüchen 2 bis 29 sowie 31 bis 34.

Nicht begründet ist nach Ansicht des Senats der Einwand der Einsprechenden, es handle sich bei dem Merkmal 3.2 um eine unzulässige Änderung gegenüber der ursprünglich eingereichten Fassung. Denn der ursprüngliche Patentanspruch 25 war so formuliert, dass der breiteste Bereich, d. h. bis zu 25 Gew.-% NCO-Gruppen, als besonders bevorzugt angegeben ist. Es spricht nichts dagegen, entgegen üblicher Gepflogenheit den breitesten Zahlenbereich als besonders bevorzugt zu kennzeichnen und in den Anspruch 1 aufzunehmen. Auch das einzige Ausführungsbeispiel, in dem der NCO-Gehalt etwa 3 Gew.-% beträgt, steht dem nicht entgegen.

Was dagegen das Merkmal 2.2 anbelangt, so handelt es sich nach Ansicht des Senats um eine unzulässige Änderung gegenüber den ursprünglichen Unterlagen. Auch wenn die erste Maßgabe des ursprünglichen Anspruchs 5, wonach die Umsetzung in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat erfolgt, durchaus auch unabhängig von einer Durchführung der Umsetzung derart zu sehen ist, dass höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen in der nach erfolgter Umsetzung vorliegenden Mischung vorhanden sind, so offenbart der ursprüngliche Patentanspruch 5 beide Merkmale ausschließlich in kombinierter Form, und es ist davon auszugehen, dass der geringe Überschuss an Diisocyanat in ursächlichem Zusammenhang mit der nach Schritt a) vorhandenen Menge an freien Isocyanatgruppen steht. Aus der ursprünglichen Beschreibung ist das isolierte Merkmal 2.2 ebenfalls nicht herleitbar.

Entsprechendes gilt für die Offenbarungsrüge der Einsprechenden II zu dem erteilten Patentanspruch 30 hinsichtlich des Merkmals 2.2.

Unbeachtlich ist dagegen der in Patentanspruch 30 fehlende Rückbezug auf Patentanspruch 5. Denn auf Grundlage des Patentanspruchs 29, der einen Rückbezug auf Patentansprüche 1 bis 28 und damit sämtliche fehlenden Merkmale aufweist, lässt sich diese Lücke im Rückbezug ohne Weiteres schließen.

Eine Entscheidung darüber, ob das Streitpatent in der erteilten Fassung (Hauptantrag) bereits wegen unzulässiger Änderung betreffend das Merkmal 2.2 in den Patentansprüchen 1 und 30 und damit wegen mangelnder Offenbarung zu widerrufen ist, kann jedoch im Hinblick auf den Widerrufsgrund fehlender Neuheit dahinstehen.

Im Übrigen hat die Patentinhaberin dem Offenbarungseinwand zu Merkmal 2.2 durch die Neufassung der Patentansprüche 1 und 28 gemäß Hilfsantrag 1 Rechnung getragen.

3. Was den weiteren Einspruchsgrund der mangelnden Ausführbarkeit bzw. Nacharbeitbarkeit betrifft, so ist sowohl bei der Lehre des Streitpatents als auch bei dem in den Entgegenhaltungen beschriebenen Stand der Technik der gleiche Maßstab anzulegen.

Die streitpatentgemäße Lehre ist zwar lediglich anhand eines Ausführungsbeispiel konkret beschrieben, damit jedoch ein Weg zur Nacharbeitung offenbart und somit dem Erfordernis entsprechend der Entscheidung des Bundesgerichtshofs „Taxol“ (vgl GRUR 2001, 813 - Taxol) jedenfalls in formaler Hinsicht Genüge getan.

Hinsichtlich der Ausführbarkeit im beanspruchten Umfang bestehen in vorliegendem Fall, der sich von dem Fall „Taxol“ grundsätzlich unterscheidet, deshalb Bedenken, weil die Umsetzung eines isocyanatreaktiven Polymers mit einem monomeren Diisocyanat die Grundreaktion eines jeden Polyurethans darstellt, deren Variation ganze Bibliotheken füllt. Es ist schon nicht feststellbar,

unter welchen der gemäß Patentanspruch 1 des Streitpatents umfassten Bedingungen man einen PU-Schaum, einen unlöslichen bzw. unschmelzbaren Feststoff, oder ein für die erfindungsgemäße Weiterverarbeitung geeignet viskoses Gemisch erhält.

Selbst in dem auf das spezielle Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat mit zwei unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen eingeschränkten Verfahren bestehen Bedenken dahin, ob, unter welchen Bedingungen und in welchem Ausmaß auch die weniger reaktiven, die halbe Molmenge ausmachenden Gruppen tatsächlich mit OH-Gruppen der Polyole abreagieren.

Auch bei dem einzigen konkreten Ausführungsbeispiel des Streitpatents bestehen erhebliche Bedenken hinsichtlich der Ausführbarkeit.

In dem Ausführungsbeispiel ist der Gehalt der nach Umsetzung erhaltenen Mischung an freien NCO-Gruppen mit einem theoretischen Wert von 0,49 Gew.-% angegeben (vgl. DE 102 15 641 C1 Sp. 5 Z. 4), so dass mit diesem theoretischen Wert der anspruchsgemäße Bereich von bis zu 0,5 Gew.-% freie NCO-Gruppen (Merkmal 2.2) gerade noch erfüllt wird.

Da aber dieser theoretische Wert nur dann erreicht wird, wenn alle OH-Gruppen abreagieren, bleibt offen, ob und unter welchen Bedingungen der anspruchsgemäß geforderte Wert von höchstens 0,5 Gew.-% freie Isocyanatgruppen (Merkmal 2.2) experimentell und damit in der Praxis tatsächlich erfüllt wird. Denn der theoretische Wert sagt nichts darüber aus, welcher Wert nach erfolgter Umsetzung tatsächlich gemessen wird. Außerdem wird keine Lehre dahin offenbart, wie dieser Wert experimentell zu messen bzw. zu bestimmen ist.

Hinzu kommt, dass der theoretische NCO-Wert im Fall des Ausführungsbeispiels nur dadurch zustande kommt, dass eine gewisse Menge eines gegenüber NCO nicht reaktiven Harzes (25 g Novarez®TM80) quasi als Verdünnung zugegeben wird mit der Folge, dass dadurch der NCO-Wert ohne Abreaktion von NCO-Gruppen herabgesetzt wird. Ohne die Zugabe dieses gegenüber NCO nicht reaktiven Harzes läge der theoretische NCO-Wert aber noch höher und damit außerhalb des beanspruchten Bereichs.

Es stellt sich deshalb die Frage, wie die diesbezügliche Lehre des Streitpatents gemäß Patentanspruch 1, wonach die Zumischung nicht NCO-reaktiver Harze nicht zwingend vorgesehen ist, ohne dieses „Verdünnen des Zahlenwerts“ auskommt. Darüber hinaus bleibt unerläutert, ob es sich bei dem anspruchsgemäßen Merkmal 2.2 lediglich um den theoretischen Wert oder den tatsächlichen, experimentell bestimmten Wert handelt.

Eine Entscheidung über die Ausführbarkeit kann jedoch dahin stehen, da es dem Gegenstand des Streitpatents an der erforderlichen Neuheit gegenüber der Lehre der Druckschrift DE 101 50 722 A1 (1a) fehlt.

4. Bei der Beurteilung der Neuheit ist zu differenzieren zwischen dem beanspruchten Verfahren (Anspr. 1 bis 28) und den beanspruchten Stoffzusammensetzungen bzw. Erzeugnissen sowie deren Verwendung (Anspr. 29 bis 34). Hierfür ist bei der Bewertung des Offenbarungsgehalts der Druckschrift (1a) der gleiche Maßstab anzulegen wie beim Streitpatent.

Eine gemäß Patentanspruch 29 beanspruchte, nach einem Verfahren mit den Merkmalen 1 bis 4 erhältliche Polyurethanzusammensetzung ist als Erzeugnis bzw. Stoff ungeachtet der reinen Verfahrensmaßnahmen in diesen Merkmalen auf seine Neuheit hin zu untersuchen. Denn der Sachanspruch ist absolut und nicht beschränkt auf das nach einem speziellen Verfahren, hier gekennzeichnet durch die Verfahrensmaßnahmen der Merkmale 1 bis 4, hergestellte Produkt. Deshalb sind die in den Verfahrensmaßnahmen enthaltenen stofflichen Merkmalsbestandteile maßgeblich und kennzeichnend für die beanspruchten und unter Schutz gestellten Polyurethanzusammensetzungen und bei der Neuheitsprüfung zu berücksichtigen.

In der nachveröffentlichten, wegen des gegenüber dem Streitpatent früheren Zeitrangs gemäß § 3 (2) PatG bei der Prüfung auf Neuheit zu berücksichtigenden Druckschrift DE 101 50 722 A1 (1a) sind Polyurethanzusammensetzungen (Merkmal 1) mit einem niedrigen Restmonomergehalt (Merkmal 1.1) beschrieben

(vgl. (1a) z. B. Bezeichnung i. V. m. S. 2 Z. 3 u. 4). Diese Polyurethanzusammensetzungen werden erhalten durch Umsetzung von mindestens einem isocyanatreaktiven Polymer (Polyol) mit mindestens einem monomeren Diisocyanat (Merkmal 2, vgl. (1a) S. 3 Z. 55 bis 58 sowie S. 5 Z. 63 bis S. 6 Z. 5) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von bevorzugt nicht über 110°C, in den Beispielen bei 100°C, und damit zweifelsohne in der Schmelze (Merkmal 2.1, vgl. (1a) S. 5 Z. 54 i. V. m. S. 6 erfindungsgemäßes Beisp. Z. 49 bis 50) derart, dass der Gehalt an restlichem Diisocyanat nach erfolgter Umsetzung höchstens 0,25 Gew.-% beträgt (Merkmal 2.2, vgl. (1a) S. 5 Z. 55 bis 57). Die angegebenen weniger als 0,25 Gew.-% Diisocyanat sind praktisch gleichbedeutend mit höchstens 0,5 Gew.-% freien Isocyanatgruppen, da letztere im Wesentlichen von restlichem Diisocyanat herrühren.

Mithin enthält die gemäß Streitpatent hergestellte, beanspruchte Polyurethanzusammensetzung genau solche Umsetzungsprodukte, wie sie auch in Polyurethanzusammensetzungen gemäß Druckschrift (1a) enthalten sind.

Dieses Umsetzungsprodukt wird gemäß (1a) unter anderem mit weniger als 30 Gew.-% eines migrationsfähigen, haftungsverstärkenden Polyisocyanats (vgl. (1a) S. 5 Z. 20 bis 23 sowie Z. 31 u. 32, S. 6 Z. 7 u. 8 i. V. m. S. 8 Anspr. 4 u. 5) und damit mit einem isocyanatterminierten Präpolymer entsprechend der Merkmale 3, 3.1 und 3.2 des Streitpatents gemischt.

Was den Zahlenbereich „mindestens 20 Gew.-% bezogen auf das Umsetzungsprodukt“ des Merkmals 3.1 anbelangt, so überlappt dieser mit den diesbezüglichen Vorgaben der Druckschrift (1a) von weniger als 30 Gew.-%. Denn die gemäß Merkmal 3.1 des Streitpatents auf das Umsetzungsprodukt des Schrittes a) bezogene Bereichsangabe von mindestens 20 Gew.-% erniedrigt sich bei Einrechnung der weiteren, nicht-isocyanatreaktiven Zusatzstoffe, z. B. nicht-reaktive Harze und Füllstoffe etc., die bei dem Zahlenbereich der Druckschrift (1a) bereits berücksichtigt sind, erheblich.

Der Gehalt an freien NCO-Gruppen von bis zu 25 Gew.-% und damit das Merkmal 3.2 wird bei einem isocyanatterminierten Präpolymer praktisch immer erfüllt. Denn der Gehalt an freien NCO-Gruppen von monomeren Diisocyanaten, der bei dem monomeren Diisocyanat MDI bei 33,6 Gew.-% liegt, erniedrigt sich bei deren Polymeren und Addukten ersichtlich auf deutlich unter 25 Gew.-%, so dass das Merkmal 3.2 bereits durch den allgemeinen Offenbarungsgehalt der Druckschrift (1a) „Addukte von Diisocyanaten an Polyolen“, sogenannten isocyanatterminierten Präpolymeren, erfüllt ist.

Die Polyurethanzusammensetzung gemäß Druckschrift (1a) entspricht damit auch insofern den Maßgaben gemäß Patentansprüchen 1, 29 und 30 des Streitpatents, als sie neben Umsetzungsprodukten des Schrittes a) als Beimischung ein isocyanatterminiertes Präpolymer in weniger als 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthält, das bis zu 25 Gew.-% freie NCO-Gruppen und höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat aufweist (vgl. (1a) S. 5 Z. 7 bis 24 u. Z. 31 bis 34 i. V. m. S. 6 Z. 7 u. 8).

Eine Abgrenzung ist mit den Merkmal 3.1 ebenso wenig verbunden wie mit dem Merkmal 3.3. Denn die Maßgabe „höchstens 0,1 Gew.-% monomeres Diisocyanat in dem NCO-terminierten Präpolymer“ wird von dem Zahlenbereich von vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% in der Druckschrift (1a) (vgl. (1a) S. 5 Z. 22 u. 23) umfasst und ist im Hinblick darauf, dass die Druckschrift (1a) am 13. Oktober 2001 und damit geraume Zeit nach der Kennzeichnungspflicht (vgl. hierzu Druckschrift (17)) abgefasst wurde, als Grenzwert für Restmonomere für die Fachwelt selbstverständlich und handelsübliche Vorgabe (vgl. hierzu auch die damit im Einklang stehende Feststellung in der Streitpatentschrift Sp. 4 Z. 21 bis 29).

Ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanzusammensetzungen gemäß Patentanspruch 1 sowie betreffende Polyurethanzusammensetzungen gemäß den Patentansprüchen 29 und 30 des Streitpatents in der erteilten Fassung (Hauptantrag) sind damit durch die Lehre der Druckschrift (1a) neuheitschädlich vorweggenommen.

Entsprechendes gilt für die Verwendung solcher Polyurethanzusammensetzungen in Klebverfahren oder zu Beschichtungszwecken gemäß Patentanspruch 33 sowie für die Klebstoffe und Beschichtungsmassen gemäß Patentanspruch 34 (vgl. (1a) S. 6 Z. 18 bis 23).

5. Aber auch der Gegenstand des Streitpatents in beschränkt verteidigter Fassung gemäß einem der eingereichten Hilfsanträge ist mangels Neuheit nicht patentfähig.

a) Die in den Hilfsanträgen gegenüber der erteilten Fassung vorgenommenen Änderungen ergeben sich aus der ursprünglichen bzw. aus der erteilten Fassung wie nachfolgend dargelegt.

Hilfsantrag I: Patentanspruch 1 (vgl. urspr. Unterl. bzw. ert. Fass. Anspr. 1 i. V. m. Anspr. 4, 5, 23, 25, 27), Patentanspruch 28 (vgl. urspr. Unterl. Anspr. 29 bzw. 30 i. V. m. Anspr. 4, 5, 23, 25, 27), Patentansprüche 2 bis 27 und 29 bis 32 (vgl. urspr. sowie ert. Fass. Anspr. 2 bis 4, 6 bis 24, 26 bis 29, 31 bis 34).

Hilfsantrag II: Patentanspruch 1 ist gegenüber Hilfsantrag I weiter ausgebildet durch die Aufnahme von Merkmalen aus dem ursprünglichen bzw. erteilten Anspruch 26.

Hilfsantrag III: Patentanspruch 1 ist gegenüber Hilfsantrag II weiter ausgebildet durch Aufnahme von Merkmalen aus dem ursprünglichen bzw. erteilten Anspruch 24.

Hilfsantrag IV: Patentanspruch 1 ist gegenüber Hilfsantrag III weiter ausgebildet durch Aufnahme von Merkmalen aus dem ursprünglichen bzw. erteilten Anspruch 9.

Hilfsantrag V: Patentanspruch 1 ist gegenüber Hilfsantrag IV weiter ausgebildet durch Aufnahme von Merkmalen aus dem ursprünglichen bzw. erteilten Anspruch 15.

Hilfsantrag VI: Gegenüber Hilfsantrag V wurden Sachansprüche gestrichen.

In den Hilfsanträgen Ia bis IVa sowie Ib bis IVb wurden gegenüber den jeweiligen Hilfsanträgen I bis IV die Sachansprüche gestrichen.

b) Die Patentinhaberin verteidigt ihr Patent hilfsweise in der Reihenfolge der Hilfsanträge I, Ia, Ib, II, IIa, IIb, III, IIIa, IIIb, IV, IVa, IVb, V und VI.

Hilfsanträge I, Ia, Ib:

Patentanspruch 1, Patentanspruch 27 sowie Patentanspruch 28 gemäß Hilfsantrag I unterscheiden sich von der erteilten Fassung (Hauptantrag) durch die Aufnahme des Merkmals „in Gegenwart eines geringen Überschusses an Diisocyanat“ bei der Umsetzung in Schritt a). Das Streitpatent definiert bzw. quantifiziert nicht, was unter einem geringen Überschuss an Diisocyanat zu verstehen ist. Lediglich aus dem einzigen Ausführungsbeispiel ergibt sich nach Berechnung ein Verhältnis von Diisocyanat zu (Polyether)Polyol von etwa 1,3 und damit ein Wert, der den Vorgaben von 1,1 bis 1,9, bevorzugt von 1,2 bis 1,7, der Lehre der Druckschrift (1a) entspricht (vgl. (1a) S. 5 Z. 52 u. 53).

Der Gegenstand des Streitpatents ist damit auch in der gemäß Hilfsantrag I verteidigten Fassung nicht gegenüber der Lehre der Druckschrift (1a) abgegrenzt, so dass diesem Antrag mangels Neuheit nicht stattzugeben ist.

Entsprechendes gilt für die Hilfsanträge Ia und Ib, in denen die Patentinhaberin den Patentanspruch 1 gemäß Hilfsantrag I beibehalten hat und lediglich Sachansprüche gestrichen hat.

Hilfsanträge II, IIa, IIb:

Patentanspruch 1 sowie die Patentansprüche 26 und 27 unterscheiden sich von Hilfsantrag I durch die Einschränkung der in Schritt b) beigemischten isocyanatterminierten Präpolymere auf TDI-Präpolymere und MDI/TDI-Präpolymere.

Diese vorgenommene Einschränkung führt zu keiner Abgrenzung von der Lehre der Druckschrift (1a), da gemäß (1a) insbesondere die Addukte von aromatischen Diisocyanaten und Triolen umgesetzt werden (vgl. (1a) S. 5 Z. 19 bis 22) und der fachkundige Leser darunter in erster Linie nicht nur das diesbezüglich beispielhaft genannte 2, 4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI), sondern daneben auch die Diisocyanattoluole (TDI) verstehen wird. Damit ist Hilfsantrag II mangels Neuheit nicht stattzugeben. Entsprechendes gilt für die Hilfsanträge IIa und IIb, die ebenfalls Patentanspruch 1 in der Fassung des Hilfsantrags II enthalten.

Hilfsanträge III, IIIa, IIIb:

Nicht abgegrenzt von der Lehre der Druckschrift (1a) und deshalb dadurch neuheitschädlich vorweggenommen sind auch die Gegenstände der Patentansprüche 1, 26 und 27 gemäß Hilfsantrag III, die gegenüber der Fassung des Hilfsantrags II als weiteres Merkmal „die Viskosität des isocyanatterminierten Präpolymers beträgt bei 20°C mindestens 1500 mPas“ aufweisen. Denn die Bereichsgrenze dieses Merkmals ist so niedrig gewählt, dass die Viskosität (handelsüblicher) Addukte aromatischer Diisocyanate an Di- oder Polyole entsprechend der Lehre der Druckschrift (1a) (vgl. (1a) S. 5 Z. 19 bis 22) in jedem Fall über diesem Zahlenwert liegt (vgl. hierzu z. B. (6a) bis (6d) die handelsüblichen isocyanatterminierten Präpolymere Voramer und Vorastar, die auch gemäß Streitpatent, Sp. 4 Z. 21 bis 29, zum Einsatz gelangen).

Dementsprechend ist auch den Hilfsanträgen IIIa und IIIb, die den Patentanspruch 1 gemäß Hilfsantrag III enthalten, mangels Neuheit nicht stattzugeben.

Hilfsanträge IV, IVa, IVb:

Aber auch die Aufnahme von nicht-isocyanatreaktiven Zusatzstoffen in die beanspruchten Polyurethanzusammensetzungen gemäß den Hilfsanträgen III, IIIa und IIIb, ganz gleich ob bereits in Schritt a) und/oder erst in Schritt b), führt zu keiner Abgrenzung von der Lehre der Druckschrift (1a), in der den betreffenden Polyurethanzusammensetzungen ebenfalls solche nicht-reaktiven Zusatzstoffe beigemischt sind (vgl. (1a) z. B. S. 4 Z. 65 bis 68 i. V. m. S. 6 Z. 10), so dass auch diesen Anträgen mangels Neuheit nicht stattzugeben ist.

Hilfsanträge V und VI:

Schließlich muss auch der Versuch der Patentinhaberin scheitern, eine Abgrenzung gegenüber der Lehre der Druckschrift (1a) dadurch herbeizuführen, dass in Schritt a) „als Diisocyanat ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat, das zwei NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist, eingesetzt wird“. Denn gemäß dem Ausführungsbeispiel der Druckschrift (1a) wird 2, 4'-MDI in einer Reinheit von 97,5 % an 2, 4'-Isomerem und damit gerade ein unsymmetrisch substituiertes Diisocyanat mit zwei unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen eingesetzt (vgl. (1a) S. 6 Z. 34 u. 35 i. V. m. Z. 49 u. 50).

Damit kann weder dem Hilfsantrag V noch dem Hilfsantrag VI, der den selben Patentanspruch 1 wie Hilfsantrag V umfasst, stattgegeben werden.

6. Die Patentinhaberin hat in der mündlichen Verhandlung nach ausführlicher Erörterung der Sachlage abschließend die Hilfsanträge I, Ia, Ib, II, IIa, IIb, III, IIIa, IIIb, IV, IVa, IVb, V, VI gestellt. Weitere Anhaltspunkte für ein stillschweigendes Begehren einer darüber hinaus noch weitergehend beschränkten Fassung haben sich nicht ergeben. Infolgedessen hat die Patentinhaberin die Aufrechterhaltung des Patents erkennbar nur im Umfang eines Anspruchssatzes beantragt, der sowohl nach Hauptantrag als auch nach sämtlichen Hilfsanträgen zumindest einen nicht rechtsbeständigen Anspruch enthält. Deshalb war das Patent insgesamt zu widerrufen. Auf die übrigen Patentansprüche der jeweiligen Anträge brauchte bei dieser Sachlage nicht gesondert eingegangen zu werden (BGH v 27. Juni 2007

- X ZB 6/05, Informationsübermittlungsverfahren II; Fortführung von BGH v
26. September 1996 - X ZB 18/95, GRUR 1997, 120, Elektrisches
Speicherheizgerät).

Feuerlein

Schwarz-Angele

Egerer

Lange

Bb