



BUNDESPATENTGERICHT

15 W (pat) 308/02

(AktENZEICHEN)

Verkündet am
13. Oktober 2003

...

BESCHLUSS

In der Einspruchssache

betreffend das Patent 198 49 702

...

...

hat der 15. Senat (Technischer Beschwerdesenat) des Bundespatentgerichts auf die mündliche Verhandlung vom 13. Oktober 2003 unter Mitwirkung des Vorsitzenden Richters Dr. Kahr sowie der Richter Dr. Niklas, Harrer und Dr. Egerer

beschlossen:

Das Patent wird mit folgenden Unterlagen beschränkt aufrechterhalten:

Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte sowie deren Verwendung"

Patentansprüche 1 bis 42

und

Beschreibung Seiten 2 bis 11,

jeweils überreicht in der mündlichen Verhandlung am 13. Oktober 2003.

Gründe

I

Auf die am 28. Oktober 1998 eingereichte Patentanmeldung hat das Deutsche Patent- und Markenamt das Patent 198 49 702 mit der Bezeichnung

"Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung"

erteilt. Der Veröffentlichungstag der Patenterteilung ist der 14. März 2002.

Der Patentanspruch 1 gemäß DE 198 49 702 C2 hat folgenden Wortlaut:

"1. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte erhältlich durch

a) die Herstellung einer Polyurethan-Basis-Dispersion, wobei

a₁) 3 bis 28 Gew.-% einer Polyol-Komponente (A), bestehend aus 2 bis 20 Gew.-% eines polymeren Polyols (A) (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,

0,5 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols (A) (ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton sowie

0,5 bis 3 Gew.-% eines niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (A) (iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton

mit 2 bis 20 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus einem oder mehreren Polyisocyanaten, Polyisocyanat-Homologen oder Polyisocyanat-

Derivaten mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanatgruppen,

zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,

a₂) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₁) in das Dispergiermedium Wasser übergeführt wird, das 0,15 bis 1,5 Gew.-% einer zur indirekten Neutralisation erforderlichen Neutralisations-Komponente (D), bestehend aus mindestens einer anorganischen oder organischen Base, enthält und anschließend

a₃) die Polyurethan-Prepolymerdispersion aus Stufe a₂) mit 0,1 bis 1 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (E), bestehend aus einem oder mehreren Polyaminen mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen, die vor der Zugabe in entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst wurde, umgesetzt wird

sowie

b) durch die Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, in dem

b₁) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe a₃) mit einem vorgefertigten Gemisch,

aus 5 bis 40 Gew.-% einer Monomer-Komponente (F), bestehend aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, und

0,01 bis 1,5 Gew.-% einer Initiator-Komponente (G), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, die bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40

bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist,
versetzt wird und anschließend
b₂) durch den thermischen Zerfall der Komponente (G)
eine radikalische Polymerisation der Komponente (F)
innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird."

Hinsichtlich der weiteren Patentansprüche 2 bis 47 wird auf die genannte Patentschrift verwiesen.

Gegen die Patenterteilung hat die B... AG in L...,
beim Deutschen Patent- und Markenamt mit am 13. Juni 2002 per Telefax
eingegangenen Schriftsatz Einspruch erhoben und beantragt das Patent in vollem
Umfang zu widerrufen.
Hilfsweise hat sie mündliche Verhandlung beantragt. Der beanspruchte Gegenstand sei angesichts des Standes der Technik gemäß EP 309 113 A1 (E1)
EP 308 115 A2 (E2) und EP 841 357 A2 (E3) nicht mehr patentfähig.

Auf die Terminsladung zur mündlichen Verhandlung am 13. Oktober 2003 hat die
Einsprechende mit Schriftsatz vom 18. September 2003 mitgeteilt, daß sie an der
mündlichen Verhandlung nicht teilnehmen werde und Entscheidung nach Aktenlage
beantragt. Sie ist wie angekündigt zur mündlichen Verhandlung nicht erschienen.

Die Patentinhaberin hat dem Vorbringen der Einsprechenden widersprochen und
in der mündlichen Verhandlung vom 13. Oktober 2003 neue Patentansprüche 1
bis 42 mit folgendem Wortlaut eingereicht:

"1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte durch

a) die Herstellung einer Polyurethan-Basis-Dispersion, wobei

a₁) 3 bis 28 Gew.-% einer Polyol-Komponente (A), bestehend aus 2 bis 20 Gew.-% eines polymeren Polyols (A) (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,

0,5 bis 5 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols (A) (ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton sowie

0,5 bis 3 Gew.-% eines niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (A) (iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton

mit 2 bis 20 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus einem oder mehreren Polyisocyanaten, Polyisocyanat-Homologen oder Polyisocyanat-Derivaten mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanatgruppen,

in Gegenwart von bis zu 6 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente (C), bestehend aus

(i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel, das nach der Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser

verbleibt, wobei das organische Lösemittel eine hochsiedende und hydrophile Verbindung ist, und/oder
(ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Polyethylenglycol-Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,
a₂) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₁) in das Dispergiermedium Wasser übergeführt wird, das 0,15 bis 1,5 Gew.-% einer zur indirekten Neutralisation erforderlichen Neutralisations-Komponente (D), bestehend aus mindestens einer anorganischen oder organischen Base, enthält und anschließend

a₃) die Polyurethan-Prepolymerdispersion aus Stufe a₂) mit 0,1 bis 1 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (E), bestehend aus einem oder mehreren Polyaminen mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen, die vor der Zugabe in entnommenen Anteilen des Dispergiermediums gelöst wurde, umgesetzt wird

sowie

b) durch die Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, indem
b₁) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe a₃) mit einem vorgefertigten Gemisch
aus 5 bis 40 Gew.-% einer Monomer-Komponente (F), bestehend aus einem oder mehreren Monomeren mit

einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, und

0,01 bis 1,5 Gew.-% einer Initiator-Komponente (G), bestehend aus einem oder mehreren lipophilen Radikal-Initiatoren, die bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen,

versetzt wird und anschließend

b₂) durch den thermischen Zerfall der Komponente (G) eine radikalische Polymerisation der Komponente (F) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) (i) lineare bzw difunktionelle Polyester-Polyole mit einer Molmasse von 1000 bis 4000 Dalton eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) (i) difunktionelle Polyester-Polyole auf Basis von Adipinsäure, 1,4-Butandiol und 1,2-Ethandiol eingesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) (ii) 1,4-Butandiol eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) (ii) 1,4-Butandiol in Kombination mit Trimethylolpropan eingesetzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) (iii) eine Bishydroxyalkancarbonsäure eingesetzt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) (iii) Dimethylolpropionsäure eingesetzt wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B) Isophorondiisocyanat eingesetzt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel-Komponente (C) (i) N-Methylpyrrolidon eingesetzt wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel-Komponente (C) (ii) Methoxypolyethylenglykolphosphorsäureester mit 2 bis 20 Ethylenglykoleinheiten eingesetzt werden.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Neutralisations-Komponente (D) Ammoniak, tertiäre Amine oder Alkalihydroxide eingesetzt werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Neutralisations-Komponente (D) Triethylamin eingesetzt wird.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Kettenverlängerungs-Komponente (E) ein difunktionelles primäres Amin verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als difunktionelles primäres Amin Ethylendiamin eingesetzt wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (E) 20 bis 80 Gew.-% an Dispergiermedium enthält.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zunächst hergestellten Polyurethan-Dispersion beträgt.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) 50 bis 500 nm beträgt.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) eine mittlere Molmasse von 25000 bis 100000 Dalton aufweist.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (F) Derivate der Acrylsäure und/oder Derivate der Methacrylsäure und/oder Styrol und dessen Derivate eingesetzt werden.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (F) Kombinationen von 75 bis 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat eingesetzt werden.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (F) eine Kombination aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder eine Kombination aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol eingesetzt wird.

22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (G) ein Radikal-Initiator mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen eingesetzt wird.

23. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (G) ein Radikal-Initiator eingesetzt wird, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist.

24. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (G) 2,2'-Azobisisobutyronitril eingesetzt wird.

25. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt des Polyurethan-Hybrid-Polymer auf 20 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, eingestellt wird.

26. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der anteiligen Festkörpergehalte aus Polyurethan-Harz und Polymer-Harz auf 20 zu 80 bis 80 zu 20 Gew.-% eingestellt wird.

27. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers 50 bis 500 nm beträgt.

28. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Hybrid-Polymer eine mittlere Molmasse von 25000 bis 250000 Dalton aufweist.

29. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a_1) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C durchgeführt wird.

30. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) und (B) in Reaktionsstufe a_1) auf einen Wert von 1,2 bis 2,0 eingestellt wird.

31. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufe (a_1) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A), (B) und (C) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt wird.

32. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die zur direkten Neutralisation erforderliche Komponente (D) bereits nach Reaktionsstufe a₁) in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt wird.

33. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a₂) bei einer Temperatur von 30 bis 60°C durchgeführt wird.

34. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D) in einer solchen Menge zugegeben wird, dass der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxylgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-% liegt.

35. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a₃) bei einer Temperatur von 20 bis 60°C durchgeführt wird.

36. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (E) in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-% liegt.

37. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe b₁) bei einer Temperatur von 15 bis 35°C durchgeführt wird.

38. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (F) und (G) im Bereich von 0,001 bis 0,05 mol-% eingestellt wird.

39. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe b₂) bei einer Temperaturdifferenz von $\pm 10^{\circ}\text{C}$ bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (G) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist, durchgeführt wird.

40. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe b₂) vorzugsweise bei einer Temperatur von $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril als Komponente (G) durchgeführt wird.

41. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in der Reaktionsstufe b₂) ohne weitere Emulgatoren durchgeführt wird.

42. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen, hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 41, als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie zB Beton, Holz oder Holzwerkstoffen, Metall und Kunststoffen."

Die Patentinhaberin hat geltend gemacht, daß die nunmehr beanspruchten Gegenstände über alle Voraussetzungen der Patentfähigkeit verfügten und beantragt,

das Patent mit der Bezeichnung "Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte sowie deren Verwendung" beschränkt aufrechtzuerhalten auf der Grundlage der Patentansprüche 1 bis 42 sowie der Beschreibung Seiten 2 bis 11 jeweils überreicht in der mündlichen Verhandlung.

Wegen weiterer Einzelheiten wird auf den Inhalt der Akten verwiesen.

II

Der zulässige Einspruch hat in der Sache nur teilweise Erfolg. Das Patent war mit den in der mündlichen Verhandlung überreichten Unterlagen beschränkt aufrechtzuerhalten.

Bezüglich ausreichender Offenbarung der Gegenstände der Patentansprüche 1 bis 42 bestehen keine Bedenken, da sich deren Merkmale sowohl aus den ursprünglichen Unterlagen (vgl Ansprüche 1 bis 38 und 40 bis 46) als auch aus der DE 198 49 702 C2 herleiten lassen (vgl Ansprüche 1 bis 39 und 41 bis 47). Die Obergrenze von 28 Gew.-% anstelle von 25 Gew.-% im ursprünglichen Anspruch 1 für die Polyol-Komponente (A) im geltenden Patentanspruch 1 Stufe a₁) ergibt sich dabei zwanglos aus den Obergrenzen, die ursprünglich für die drei unterschiedlichen Polyole A, A (ii) und A (iii) angegeben werden, aus denen die Polyol-Komponente (A) besteht.

Die Neuheit des Gegenstandes des Patentanspruchs 1 ist anzuerkennen.

Bei dem in der EP 309 113 A2 (E1) beschriebenen Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion wird zur Polymerisation des Vinylmonomeren in der zunächst erzeugten wässrigen Polyurethandispersion ein Radikalinitiator verwendet, der sich zwischen wässriger und organischer Phase verteilen soll. Konkret wird dort ausschließlich eine Kombination aus t-Butylhydro-

peroxid, Isoascorbinsäure und Fe.EDTA genannt (vgl S 6 Z 3 bis 6 und Z 16 bis 19 und Beispiele). Dieses System bildet einen sogenannten Redoxinitiator und die genannten Komponenten sprechen dafür, daß es sich hierbei um ein wasserlösliches System handelt (vgl zB auch EP 841 357 A2 (E3) S 10 Z 21 bis 25).

Im Unterschied dazu wird beim vorliegend beanspruchten Verfahren gemäß Stufe b₁) und b₂) ein lipophiler, also öllöslicher Radikalinitiator eingesetzt, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist und der zur Polymerisation der Vinyl-Monomeren (F) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion führt. Zwar wird tert.-Butylhydroperoxid in Römpps Chemie Lexikon 9. Aufl 1989 S 536 (E4) als in Wasser kaum und gut in organischen Lösungsmitteln löslich bezeichnet. Indessen wird dieses Peroxid, wie die Patentinhaberin anhand von einschlägigen Produktmerkblättern glaubhaft gemacht hat, nicht nur 70%ig in wässriger Phase vermarktet, sondern darüber hinaus beträgt die Zerfallstemperatur von t-Butylhydroperoxid alleine bei einer Halbwertszeit von 1 Stunde ca 200°C, so daß diese Verbindung auch insofern keinen Initiator darstellt, der die Definition für die Komponente (G) gemäß vorliegendem Patentanspruch 1 erfüllt.

Zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion, die ein wasserdispergierbares anionisches Polyurethan und ein Vinylpolymeres enthält, erfolgt gemäß der EP 308 115 A2 (E2) in der ersten Stufe die Herstellung des Polyurethan-Prepolymeren in Gegenwart mindestens eines Vinylmonomeren (vgl Anspruch 1 iVm S 4 Z 22 bis 36). Die patentgemäß verwendeten speziellen Reaktivverdünner gemäß Komponente (C) (ii), dh Polyethylenglycol-Verbindungen mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen sind dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

Die EP 841 357 A2 (E3) hat ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hybrid-Dispersionen des vorliegenden Typs zum Gegenstand, bei dem die Polymerisation des Vinylmonomeren in der wässrigen Polyurethandispersion in Gegenwart

eines wassermischbaren organischen Lösungsmittels erfolgt, das einen Siedepunkt von weniger als 100°C aufweist und das nach der radikalischen Polymerisation destillativ entfernt wird (vgl Anspruch 1).

Im Unterschied dazu wird beim vorliegend beanspruchten Verfahren ein hochsiedendes hydrophiles Lösungsmittel als Komponente (C) (i) verwendet, das nach der Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser verbleibt.

Der Gegenstand des Patentanspruchs 1 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Bei der Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit ist von der Aufgabe auszugehen, ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion bereitzustellen, das auf einem einfachen Syntheseweg kostengünstig zu lösemittelarmeren Produkten führt, die hohe Filmhärte und gute Chemikalienresistenz bei niedriger Mindestfilmbildtemperatur aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das im Patentanspruch 1 im einzelnen angegebene Verfahren bei dem die Komponenten (A) bis (G) gemäß den Verfahrensschritten a₁) bis b₂) eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung kommt dabei nach den glaubhaften Angaben der Patentinhaberin den Schritten b₁) und b₂) zu, wonach die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe a₃) mit einem vorgefertigten Gemisch der Monomer-Komponente (F) und der lipophilen Initiator-Komponente (G) versetzt wird. Denn dadurch erfolgt die Monomer- und Initiator-Zugabe nicht nur in einem einfachen, einzigen Schritt, sondern diese Arbeitsweise führt auch dazu, daß anschließend die Polymerisation des Monomeren (F) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion erfolgt. Dabei werden Produkte mit besonderer Stabilität und den angestrebten guten anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten, die strukturell auf sich durch-

dringenden Netzwerken aus Polyurethan-Polymeren und Acrylat-Polymeren (IPN-Morphologie) basieren (vgl vorliegende PS, S 6 Z 19 bis 24 und S 1 Z 13 bis 20).

Eine solche Verfahrensweise wird durch die EP 309 113 A1 (E1) schon deshalb nicht nahegelegt, weil es gemäß deren Lehre insbesondere wesentlich ist, daß im Hinblick auf eine verbesserte Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtungen für die Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion ein bestimmter Mindestanteil an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat verwendet wird. Als Initiator-Komponente für die Polymerisation des Vinylpolymeren wird dort, gerade im Gegensatz zur patentgemäßen Lehre, das wässrige System eines aus t-Butylhydroperoxid, Isoascorbinsäure und FE-EDTA bestehenden Redoxinitiators eingesetzt. Die Lehre dieser Druckschrift führt insofern vom hier beanspruchten Verfahren weg (vgl E1, Anspruch 1 iVm S 1 Z 19 bis 23, S 6 Z 16 bis 19 und Beispiele insbes S 7 Z 9 bis 18).

Die EP 308 115 A2 (E2) empfiehlt die Herstellung des Polyurethanprepolymeren entsprechend der vorliegenden Stufe a₁) bereits in Gegenwart von Vinylmonomeren als Lösungsmittel durchzuführen (vgl Anspruch 1 iVm S 4 Z 22 bis 36). Nach den glaubhaften Darlegungen der Patentinhaberin erhält man ausreichend stabile Endprodukte bei einer solchen Arbeitsweise aber nur dann, wenn man bestimmte polare Vinylmonomere, wie die im geltenden Patentanspruch 1 unter (C) (ii) genannten Vinylmonomeren auf Polyethylenglykol-Basis verwendet Anregungen dahingehend, gezielt solche Vinylmonomeren einzusetzen, fehlen jedoch in E2.

Im wesentlichen dasselbe Initiatorsystem wie in E1, dh ein sich zwischen wässriger und organischer Phase verteilender Radikalinitiator wird auch dort bevorzugt genannt (vgl E2 S 5 Z 23/24 und Beispiel 1). Zwar wird in einem der 14 Ausführungsbeispiele (Beispiele 13) Azobisisobutyronitril, dh ein lipophiler Initiator entsprechend der vorliegenden Komponente (G) eingesetzt. Bei dieser Ausführungsform beträgt der Anteil an Sediment im Endprodukt, der ansonsten erheblich niedriger, zum Teil unter 0,02 % liegt, jedoch bereits 1 %, so daß gerade diese Arbeits-

weise dem Fachmann weniger vorteilhaft erscheinen mußte (vgl Beispiel 13, S 17, Z 23 bis 48; Beispiel 4, S 8 Z 37; Beispiel 5, S 9 Z 7 und Beispiel 8, S 12 Z 22).

Ebenso wenig kann die EP 841 357 A2 (E3) zum vorliegend beanspruchten Verfahren hinführen. Denn in dieser Druckschrift wird hervorgehoben, daß sich die Qualität und die Härtungseigenschaften einer aus Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen erhältlichen Beschichtung oder Verklebung dann verbessern lassen, wenn man die Polymerisation des Vinylmonomeren in der zunächst hergestellten wässrigen Polyurethandispersion in Gegenwart mindestens eines organischen wassermischbaren Lösungsmittels durchführt, das einen Siedepunkt von weniger als 100°C aufweist und das nach der radikalischen Polymerisation destillativ wieder entfernt wird. Im einzelnen werden Aceton und Methylethylketon genannt (vgl Ansprüche 1 und 5 iVm S 2 Z 55 bis 58 und den Beispielen).

Das vorliegende Verfahren kommt demgegenüber ohne einen solchen den Verfahrensablauf verkomplizierenden und vertuernden zusätzlichen Arbeitsgang aus, weil das hier in nur geringen Mengen zu verwendende hochsiedende hydrophile Lösungsmittel (C) (i) in der fertigen Dispersion verbleibt. Eine solch einfache Arbeitsweise steht aber im Gegensatz zur Lehre der E3. Dennoch werden patentgemäß Produkte von guter Qualität und insbesondere von hoher Stabilität erhalten (vgl vorliegende PS, Tab S 11 und Versuchsbericht gemäß Anlage 4 vom 17. Februar 2003).

Auch bei einer Zusammenschau der Entgegenhaltung E1 bis E3 mit den sich zum Teil widersprechenden Empfehlungen ergibt sich somit kein einheitliches Bild, das in naheliegender Weise zum vorliegenden beanspruchten Verfahren hätte hinführen können.

Der Gegenstand des Patentanspruchs 1 erweist sich damit als patentfähig, so daß dieser Anspruch gewährbar ist.

Das gleiche gilt für die auf den Patentanspruch 1 rückbezogenen Ansprüche 2 bis 41, die bevorzugte Ausführungsformen betreffen.

Der nebengeordnete Patentanspruch 42 hat die Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 41 hergestellten Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen zum Gegenstand. Für ihn gelten bezüglich Neuheit und erfinderischer Tätigkeit dieselben sachlichen Erwägungen, wie sie vorstehend dargelegt worden sind, so daß dieser Anspruch ebenfalls gewährbar ist.

Kahr

Niklas

Harrer

Egerer

Pü