

Veröffentlichung im Amtsblatt	X X /Nein
Publication in the Official Journal	X X /No
Publication au Journal Officiel	X X /Non



Aktenzeichen / Case Number / N° du recours : T 38/83
Anmeldenummer / Filing No / N° de la demande : 80 102 957.0
Publikations-Nr. / Publication No / N° de la publication : 0019906

Bezeichnung der Erfindung: Unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit ausgehärter
Title of invention: werdendes Gemisch und ein Verfahren zur Herstellung
Titre de l'invention : von Polysiocyanat-Polyadditionsprodukten oder
vernetzten Polyepoxiden

ENTSCHEIDUNG / DECISION

vom / of / du 16. Februar 1984

Anmelder/Patentinhaber:
Applicant/Proprietor of the patent: AKZO N.V.
Demandeur/Titulaire du brevet :

Stichwort / Headword / Référence :

EPÜ / EPC / CBE Art. 52 (1), 56

"Erfinderische Tätigkeit"

Leitsatz / Headnote / Sommaire

Europäisches
Patentamt

Beschwerdekammern

European Patent
Office

Boards of Appeal

Office européen
des brevets

Chambres de recours



Aktenzeichen: T 38 / 83

ENTSCHEIDUNG
der Technischen Beschwerdekammer 3.3.1
vom 16. Februar 1984

Beschwerdeführer:

Akzo N.V.,
Ijssellaan 82
NL-6826 DW Arnhem

Vertreter:

von Wussow, Joachim, Dr.
Akzo GmbH
Kasionostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal 1

Angefochtene Entscheidung:

Entscheidung der Prüfungsabteilung 012
Patentamts vom 11. Oktober 1982
päische Patentanmeldung Nr. 808102 957.0
kels 97 (1) EPÜ zurückgewiesen worden ist.

des Europäischen
, mit der die euro-
aufgrund des Arti-

Zusammensetzung der Kammer:

Vorsitzender: D. Cadman
Mitglied: K. Jahn
Mitglied: O. Bossung

SACHVERHALT UND ANTRÄGE

I. Die am 28. Mai 1980 eingegangene und am 10. Dezember 1980 veröffentlichte europäische Patentanmeldung 80 102 957.0 (Veröffentlichungs-Nr 0 019 906) für welche die Priorität der deutschen Voranmeldung vom 31. Mai 1979 in Anspruch genommen wird, wurde durch die Entscheidung der Prüfungsabteilung 012 des Europäischen Patentamts vom 11. Oktober 1982 zurückgewiesen. Der Entscheidung liegen die Ansprüche 1-3 und 5-9 vom 28.5.1980 und Ansprüche 4 und 10 vom 21.12.1981 zugrunde, von denen Anspruch 1 folgenden Wortlaut hat:

"Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit ausgehärtet werdendes Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es

a) mindestens ein organisches Polyisocyanat oder ein Polyepoxid und

b) als feuchtigkeitsaktivierbaren Härter in einer für eine chemische Vernetzungsreaktion ausreichenden Menge ein N,N'-substituiertes Imidazolidinderivat oder ein N,N'-substituiertes Hexahydropyrimidinderivat enthält, die an keinem N-Atom eine -CO-NH-Gruppierung aufweisen".

II. Die Zurückweisung wird mit mangelnder erfinderischer Tätigkeit begründet.

Die DE-A-2 739 313 (1), die den nächstliegenden bekannten Stand der Technik darstelle, beschreibe ein unter Einfluß von Feuchtigkeit ausgehärtet werdendes Gemisch, das aus einem Umsetzungsprodukt eines N-monosubstituierten Cycloaminals mit einem Polyisocyanat bestehe, wobei das Umsetzungsprodukt entweder freie Isocyanatgruppen aufweise oder isocyanatgruppenfrei sei. Dort sei ebenfalls eine Ausführungsmöglichkeit skizziert, bei der isocyanatgruppenfreie Cycloaminale in Abmischung mit Polyisocyanaten ein durch Wasser härtbares System bilden. Die Cycloaminalgruppe werde leicht durch

.../...

Feuchtigkeit gespalten und setze dabei gegen Isocyanat reaktive Amino-Verbindungen frei. Demnach sei also ein härtbares System bekannt, worin die Vernetzung auf einer Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Aminoverbindungen beruhe und die Aminogruppen erst nach Kontakt des Systems mit Feuchtigkeit durch Ringöffnung der Cycloaminalgruppen freigesetzt werden.

Hiervon unterscheide sich der Gegenstand nach Anspruch 1 nur dadurch, daß unumgesetzte N,N'-disubstituierte Cycloaminale in Abmischung mit Polyisocyanaten, z.B. Diisocyanaten, dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit unterworfen werden. Deren Fähigkeit unter dem bloßen Einfluß von Luftfeuchtigkeit gegenüber Isocyanaten difunktionelle Amino-Verbindungen abzuspalten, sei aber aufgrund deren Ähnlichkeit mit den Umsetzungsprodukten des Standes der Technik vorhersehbar gewesen.

Auch gegenüber den ferner stehenden Entgeghaltungen (2) = US-A 3 787 416 und (3) = DE-A 2 259 980 könne der Anmeldegegenstand nicht als erfinderisch angesehen werden.

III. Gegen diese Entscheidung legte die Patentanmelderin am 30. Oktober 1982 Beschwerde ein. Die Beschwerdegebühr wurde am 29. Oktober 1982 entrichtet und die Beschwerde am 28. Januar 1983 etwa wie folgt begründet:

Aus (1) sei nur bekannt gewesen, daß die dort beschriebenen Imidazolidin- oder Hexahydropyrimidinderivate in Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit mit Polyisocyanaten keine Einschubreaktionen eingehen und unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und/oder Hitze potentielle Reaktionspartner für organische Polyisocyanate darstellten. Diese Verbindungen enthielten je zwei N,N'-substituierte Imidazolidin- oder Hexahydropyrimidin-Ringe, die über zwei von einem Polyisocyanat stammende

-CO-NH-Gruppen miteinander verbunden sind. Demzufolge sei für den Durchschnittsfachmann aus (1) nur zu entnehmen gewesen, daß über zwei -CO-NH-Gruppen verknüpfte Ringe der in Rede stehenden Art für den beabsichtigten Zweck brauchbar sind, nicht aber die anmeldungsgemäß eingesetzten, nunmehr formelmäßig näher definierten Härter, die sich vom Stand der Technik konstitutionell nicht unerheblich unterscheiden und die Technik durch die Bereitstellung zahlreicher feuchtigkeitsaktivierbarer Härtergemische bereicherten.

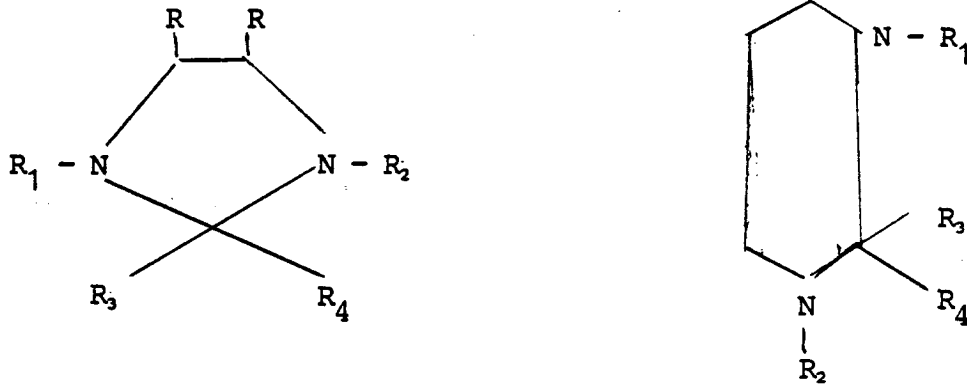
- IV. Auf Veranlassung durch die Kammer hat die Beschwerdeführerin einige Beispiele aus (1) nachgearbeitet und festgestellt, daß diese Cycloaminale für die Anwendung als Luftfeuchtigkeits härter technisch nicht geeignet sind. Ihre Hydrolysegeschwindigkeit sei zu gering und die aus Verarbeitungsgründen sehr erwünschte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unbefriedigend. Es müsse deshalb als überraschend gelten, daß die anmeldungsgemäß vorgeschlagenen Imidazolidin- und Hexahydropyrimidinderivate eine wesentlich höhere Hydrolysegeschwindigkeit und bessere Löslichkeit in organischen Lacklösungsmitteln besitzen.

Außerdem wurden zuletzt 3 neue Patentansprüche eingereicht, die nach dem Antrag vom 23.1.1984 wie folgt lauten:

"1. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit ausgehärtet werdendes Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen Hilfs- und Zusatzmitteln

a) mindestens ein organisches Polyisocyanat oder ein Polyepoxid und

- b) als feuchtigkeitsaktivierbaren Härter ein N, N'-substituiertes Imidazolidinderivat oder ein N, N'-substituiertes Hexahydropyrimidinderivat der allgemeinen Formel



enthält, worin R_1 ein H-Atom, einen Hydroxyalkyl- oder Alkylrest mit 1 - 12 C-Atomen, R_2 einen Alkylrest mit 1 - 12 C-Atomen, $-CO-R_5$,

$-CH_2-CH_2-COOR_5$, $-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ R_5NR_5}}{C} = O$ oder $-CH_2$

$-CH_2-CN$ oder R_1 und R_2 $-CH_2-CH_2COOR_5$

$-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ R_5NR_5}}{C} = O$, worin R_5 eine Alkylgruppe bis zu 8 C-Atomen bedeutet,

oder

$-CH_2-CH_2-CN$ darstellt, R_3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen und R_4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen oder R_3 und R_4 einen einzigen Alkylrest von 4 bis 6 C-Atomen und R ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, und in ihm das Verhältnis der Moläquivalente von Isocyanat oder Epoxid zum Härter 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Härter Bisacrylat-Imidazolidin-Oligomere oder Bisacrylat-Hexahydropyrimidin-Oligomere mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 1.500 enthält, die durch Addition

.../...

von primären Diaminen mit 2 bis 3 C-Atomen an Alkandiol-diacrylate und anschließende Cyclisierung mit Aldehyden oder Ketonen von 1 - 9 C-Atomen erhalten worden sind.

3. Gemisch nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Moläquivalente von Isocyanat zum Härter 1 : 1,1 bis 2,5 : 1 beträgt."

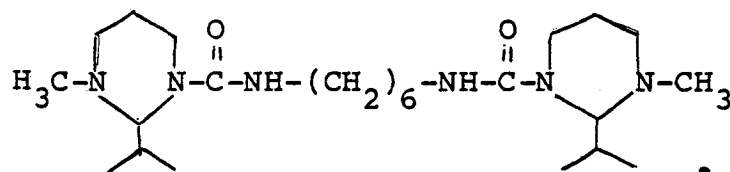
Die Beschwerdeführerin stellt den Antrag, die angefochtene Entscheidung aufzuheben und das nachgesuchte Patent auf dieser Grundlage zu erteilen.

ENTSCHEIDUNGSGRÜNDE

1. Die Beschwerde entspricht den Erfordernissen von Artikel 106 bis 108 und der Regel 64 EPÜ; sie ist daher zulässig.
2. Der Gegenstand der geltenden Ansprüche geht nicht über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten und gemäß der Erklärung vom 27. Januar 1983 eingeschränkten Fassung hinaus. Patentanspruch 1 stellt eine Zusammenfassung der ursprünglichen Ansprüche 1, 2, 5 und 8 dar, wobei die Bedeutung von R_2 aus der Beschreibung ergänzt wurde (vgl. S. 4, Z. 15 bis S. 5 Z. 4 von unten, insbesondere S. 5 Z. 12-18 sowie S. 7 Z. 1 bis S. 8 Z. 5, insbesondere S. 7 Z. 2 von unten bis S. 8 Z. 5). Anspruch 2 ergibt sich aus dem erstoffenbarten Anspruch 4 i.V.m. S. 6 Z. 12 der Beschreibung. Eine Definition der Alkandiol-diacrylate bezüglich der Anzahl der Kohlenstoffatome für die Diolkomponente erübrigte sich im Hinblick auf die zahlenmäßige Festlegung des Molgewichts der oligomeren Härterkomponente. Anspruch 3 stimmt mit dem ursprünglichen Anspruch 9 überein.

3. In Übereinstimmung mit der Prüfungsabteilung bewertet die Kammer die DE-A 2 739 313 (1) als den dem Anmeldungsgegenstand nächstliegenden Stand der Technik. Dort werden Cycloaminale mit dem Grundgerüst des Imidazolidins und Hexahydropyrimidins beschrieben (vgl. Anspruch 1 i.V.m. S. 15/16 nach der - hier stets verwendeten - Erstnumerierung und den Beispielen 1-3 und 9-11), die in Abwesenheit von Feuchtigkeit gegenüber Isocyanatgruppen weitgehend inert sind, sich aber unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, auch Luftfeuchtigkeit (Beispiel 13) unter Spaltung des Aminoaldrings mit isocyanatgruppenhaltigen Kunststoffvorläufern, z.B. NCO-Prepolymeren oder Polyisocyanaten zu hochmolekularen Kunststoffen umsetzen (vgl. Anspruch 3 i.V.m. S. 6 oben, S. 15 Abs. 2 und S. 16 Z. 22-31).

Im Beispiel 13 ist die Herstellung einer feuchtigkeitshärtende Dichtstoffmasse beschrieben; neben Füllstoffen und einem Weichmacher besteht die Mischung aus zwei wesentlichen Komponenten, der Isocyanatkomponente in Form eines Isocyanatprepolymeren (aus Beispiel 12) und der Härterkomponente (Produkt 2, vgl. auch S. 24), die N,N'-(1,6-Hexandiyl)-bis-/3-methyl-2-(1-methyläthyl)-1-hexahydropyrimidin-carboxamid/ der Formel



darstellt. Diese Masse, deren Lagerfähigkeit bei 20°C mit über 3 Monaten angegeben ist, soll bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit nach ca. 4 Stunden eine Haut bilden und 1-2 mm pro Tag durchhärten.

Die Beschwerdeführerin hat nun durch Versuche festgestellt, daß dieses Ergebnis nicht realisierbar ist (vgl. die Eingaben vom 11.9.1983 und 3.1.1984); vielmehr war die nach der Rezeptur von Beispiel 13 hergestellte Masse in einer Schichtdicke

von 100 μ bei Raumtemperatur und 65% relativer Luftfeuchte selbst nach 3 Tagen noch nicht berührungstrocken und klebte an der Oberfläche. Erst nach etwa 14 Tagen wurde der Film staubtrocken (touchdry-Zeit). Solche Härtungsgeschwindigkeiten sind für die Praxis unbefriedigend.

4. Es bestand somit anmeldungsgemäß die technische Aufgabe, nach durch Luftfeuchtigkeit aushärtenden Gemischen zu suchen, die neben üblichen Hilfs- und Zusatzmitteln a) mindestens ein organisches Polyisocyanat oder ein Polyepoxid und b) eine Härterkomponente enthalten, die sich durch erhöhte Härtungsgeschwindigkeit auszeichnet.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden anmeldungsgemäß Gemische der o.g. Art vorgeschlagen, die als Härterkomponente die formelmäßig näher definierten N,N'-substituierten Imidazolidin- und Hexahydropyrimidinderivate in einem bestimmten Mengenbereich enthalten.

Aus der Gegenüberstellung der o.g. Werte mit den anmeldungsgemäß gefundenen touchdry-Zeiten, die zwischen wenigen Minuten und 5 Stunden liegen (vgl. S. 22 wobei die 4., 8. und 9. Verbindung in der Tabelle vom geltenden Schutzbegehren ausgeschlossen wurden), ergibt sich, daß dieses Ziel auch tatsächlich erreicht wird.

5. Diese Lehre ist dem angezogenen Stand der Technik nicht zu entnehmen. Die anmeldungsgemäß beanspruchten Gemische unterscheiden sich von denen nach (1) (vgl. Anspruch 1 i.V.m. S. 9 Z. 1-4) im wesentlichen dadurch, daß sie als Härterkomponente Imidazolidine und Hexahydropyrimidine enthalten, die am Ringstickstoff keine direkt gebundene -CO-NH-Gruppe enthalten.

Die Entgegenhaltungen (2) und (3) beschreiben zwar Verbindungen, die nicht nur die Grundstruktur des Imidazolidins oder Hexahydropyrimidins, sondern zum Teil auch die anmeldungsgemäß für die Härterkomponente vorgesehenen Substituenten hierfür enthalten. Jedoch sind dort keine Gemische aus diesen Cycloaminalen einerseits und Polyisocyanaten oder Polyepoxiden andererseits beschrieben, die beide Komponenten in dem beanspruchten Mengenverhältnis enthalten. Nach (2) werden nämlich die u.a. zur Härtung von Epoxiharzen oder Polyurethanen bestimmten Cycloaminale in katalytischen Mengen, im allgemeinen zwischen ca. 0.1 und 1% verwendet (vgl. Spalte 1 Z. 16-23, Sp. 2 Z. 6 und Spalte 6 Z. 9-31).

Entgegenhaltung (3) offenbart keine bestimmten Mengenverhältnisse für die beiden hier interessierenden Verbindungstypen Cycloaminal und Polyisocyanat; aus der dort angegebenen Zweckbestimmung der Cycloaminale als einbaufähige Vernetzer und Kettenverlängerungsmittel bzw. als Isocyanat-Polyadditions-Katalysatoren (vgl. S. 6 letzter Abs.) geht jedoch hervor, daß sie in untergeordneten Mengen angewendet werden (vgl. auch die Beispiele 18-22). Zudem erfordert die Herstellung von Polyurethanen in Gegenwart der Cycloaminale nach Anspruch 3 der Entgegenhaltung als zusätzlichen Reaktionsteilnehmer ein Polyol (vgl. S. 9 ff), das im anmeldungsgemäßen Gemisch gerade fehlt (vgl. die Ansprüche i.V.m. S. 12 Abs. 2). Demnach können in (3) nur Gemische aus Polyol, Polyisocyanat und Cycloaminal, im Hinblick auf die einzig konkrete Ausführungsform des Mischens dieser Komponenten allenfalls noch Gemische als Polyol und Cycloaminal beschrieben sein (vgl. Beispiele 18-22 i.V.m. Anspruch 3), die anmeldungsgemäß nicht beansprucht werden.

Der Anmeldungsgegenstand gilt daher als neu.

6. Es ist daher zu prüfen, ob er auf erfinderischer Tätigkeit beruht. Für diese Frage ist der Umstand von Bedeutung, daß die Härtung der Isocyanate bekanntlich von der Freisetzung gegenüber Isocyanat reaktiver Amine aus der zunächst inerten Härterkomponente durch Hydrolyse der Cycloaminale abhängt (1) S. 5 ab Z. 12 bis S. 6 Z. 7). Je schneller diese Hydrolyse abläuft desto schneller kann die Addition des Cycloaminalbruchstücks z.B. mit der Isocyanatkomponente unter Bildung der Polyharnstoffkette erfolgen.

Nach Kenntnis der Kammer gibt es auf dem Gebiet der 5- und 6-gliedrigen Cycloaminale weder wissenschaftlich gesicherte Zusammenhänge noch Erfahrungssätze über den Einfluß bestimmter Substituenten am Cycloaminalring auf dessen Hydrolysegeschwindigkeit. Aus der Sicht der Aufgabenstellung, Härterkomponenten für Polyisocyanate (oder Polyepoxide) mit dem Grundgerüst des Imidazolidins oder Hexahydropyrimidins mit erhöhter Hydrolysegeschwindigkeit vorzuschlagen, hielt der Stand der Technik oder das Wissen des Fachmanns keine Lösung bereit. Die Kenntnis von den feuchtigkeitshärtenden Eigenschaften der Cycloaminale gemäß (1) ließ keinen Schluß darüber zu, wie man den dort als wesentlich angesehenen -CO-NH-Substituenten, der überdies mit einem Ringstickstoffatom eine Harnstoffgruppierung bildet, abwandeln muß, um das gesteckte Ziel zu erreichen. Die Anmelderin hat nun für die Lösung der bestehenden Aufgabe aus der Vielzahl der Möglichkeiten (besonders für R_2) eine bestimmte Gruppe ausgewählt, ohne daß dieses Ergebnis vom Fachmann vorausgesagt werden konnte. Eine solche Tätigkeit ist als erfinderisch zu bewerten.

7. Die Prüfungsabteilung hat ferner, allerdings ohne daß ihr die o.g. Versuche vorlagen, auch die beiden Entgegenhaltungen (2) = US 3 787 416 und (3) = DE-A 2 259 980 bezüglich des Erfordernisses der erfinderische Tätigkeit als patenthindernd angesehen.

Abgesehen davon, daß nach Vorlage der in den Abschnitten IV und 3 erwähnten Versuche der Beschwerdeführerin die anmeldungsgemäße Lösung der bestehenden Aufgabe nicht mehr in der Bereitstellung weiterer, sondern - wie ausgeführt - besserer feuchtigkeitshärtender Gemische zu sehen ist, konnte von diesem Stand der Technik allein schon deshalb keine Anregung für die anmeldungsgemäßen Gemische ausgehen, weil sich dort nicht die Andeutung einer Möglichkeit der Spaltung des Cycloaminalrings durch Luftfeuchtigkeit findet. Vielmehr sind diese Cycloaminale, die in der Tat unter die erfindungsgemäße Definition für die Härterkomponente b) fallen (vgl. (2) die Ansprüche 1-3 und Spalte 2 Zeilen 22-39 sowie (3) Anspruch 1 unter c), für andere Zwecke bestimmt, z.B. als Härtungskatalysatoren für Epoxidharze (vgl. (2) Spalte 6 Z. 17-19), besonders als Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethanen und Polyurethanschäumen (vgl. (2) Spalte 6 Z. 9-12 i.V.m. Z. 29-31).

Allerdings wird die Rolle der Cycloaminale bei der Polyurethanherstellung in (3) z.T. als die eines Vernetzers oder Kettenverlängerers unter Einbau in das Polyurethangerüst angegeben (vgl. Anspruch 3 i.V.m. S. 6, letzter Absatz). Wie dies geschehen soll ist nicht erwähnt. Jedenfalls liegen diese Anwendungsgebiete für Cycloaminale weit ab vom anmeldungsgemäßen Vorschlag, diese als maskierte und alleinige Aminkomponente für die Umsetzung mit dem im beanspruchten Gemisch vorliegenden Polyepoxid oder Polyisocyanat vorzusehen und die Maskierung durch spätere Einwirkung von Luftfeuchtigkeit aufzuheben. Die Entgegenhaltung (2) und (3) führen daher vom Anmeldegegenstand weg. Dies ist auch der Grund dafür, warum der um die eingangs genannte Verbesserung des Standes der Technik nach (1) bemühte Fachmann die Erprobung weiterer Cycloaminale gerade nicht mit den in (2) und (3) genannten Verbindungen als nächstliegende Möglichkeit ins Auge gefaßt hätte.

Nach alledem ergibt sich, daß die anmeldungsgemäße Lehre als nicht naheliegend und daher auf erfinderischer Tätigkeit beruhend anzusehen ist, und zwar unabhängig davon, ob sie im Anspruch 1 oder dessen Unteransprüchen zum Ausdruck kommt.

FORMEL DER ENTSCHEIDUNG

Es wird wie folgt entschieden:

1. Die Entscheidung der Prüfungsabteilung 012 des Europäischen Patentamts vom 11. Oktober 1982 wird aufgehoben.
2. Die Sache wird an die Vorinstanz zurückverwiesen mit der Auflage, ein Europäisches Patent auf der Grundlage der folgenden Unterlagen zu erteilen:

Beschreibung:

Seiten 1, 9, 10, 13-15, 17-21 und 23-26, wie ursprünglich eingereicht

Seiten 2, 4, 7, 8 und 11 vom 3.1.1984, eingegangen am 4.1.84

Seiten 5, 6 und 22 vom 11.1.84, eingegangen am 12.1.84

Seiten 3 und 3a vom 16.1.84, eingegangen am 18.1.84

Seiten 12 und 16 vom 31.1.84, eingegangen am 1.2.84

Patentansprüche 1-3 vom 16.1.84, eingegangen am 18.1.84

unter Berücksichtigung der mit der Eingabe vom 23.1.84 beantragten Änderungen.

J. He

St Cadman