

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/045662 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 67/06**, C08G 63/553, 63/688
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/054334
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. September 2005 (02.09.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 051 862.9
26. Oktober 2004 (26.10.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GLÖCKNER, Patrick** [DE/DE]; An der Wohrt 14, 45721 Haltern am See (DE).
MINDACH, Lutz [DE/DE]; Am Alten Sportplatz 17 c, 45770 Marl (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DISPERSIONS OF SULFONIC ACID GROUP-CONTAINING, UNSATURATED AND AMORPHOUS POLYESTERS BASED ON DEFINED DICIDOL ISOMERS

(54) Bezeichnung: DISPERSIONEN SULFONSÄUREGRUPPENHALTIGER, UNGESÄTTIGTER UND AMORPHER POLYESTER AUF BASIS BESTIMMTER DICIDOLISOMERER

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous dispersion based on a sulfonic acid group-containing, amorphous, unsaturated polyester based on defined dicidol isomers and saturated and/or unsaturated dicarboxylic acids. The invention also relates to a method for producing said dispersion and to its use.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine wässrige Dispersion auf Basis eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesters auf Basis bestimmter Digidolischer und gesättigter und/oder ungesättigter Dicarbonsäuren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung.



WO 2006/045662 A1

Dispersionen sulfonsäuregruppenhaltiger, ungesättigter und amorpher Polyester auf Basis bestimmter Digidolisomerer

Die Erfindung betrifft Dispersionen sulfonsäuregruppenhaltiger, amorpher, ungesättigter
5 Polyester auf Basis bestimmter Digidolisomerer und Säuren.

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) sind bekannt. Sie werden durch Kondensation von
gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit Diolen hergestellt.
Ihre Eigenschaften sind über einen weiten Bereich variabel und hängen weitgehend von Art
10 und Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe ab.

Als Träger der polymerisationsfähigen Doppelbindungen werden meist α , β -ungesättigte
Säuren verwendet, in erster Linie Maleinsäure bzw. deren Anhydrid oder Fumarsäure;
ungesättigte Diole sind von untergeordneter Bedeutung. Je höher der Gehalt an
15 Doppelbindungen, d. h. je kürzer der Abstand der Doppelbindungen in den Kettenmolekülen
ist, um so reaktiver ist das Polyesterharz. Es polymerisiert sehr rasch unter starker
Wärmeentwicklung und hoher Volumenschrumpfung zu einem hochvernetzten und daher
verhältnismäßig spröden Endprodukt. Man „verdünnt“ deshalb die reaktionsfähigen
Doppelbindungen im Polyesteremolekül durch Einkondensieren gesättigter aliphatischer oder
20 aromatischer Dicarbonsäuren. Als Alkoholkomponenten werden geradkettige und verzweigte
Diole verwendet. Die einzelnen UP-Harztypen unterscheiden sich nicht nur durch die zu ihrer
Herstellung verwendeten Komponenten sondern auch durch das Mengenverhältnis von
gesättigten zu ungesättigten Säuren, das die Vernetzungsdichte bei der Polymerisation
bestimmt, den Kondensationsgrad, d. h. die Molmasse, die Säure- und OH-Zahl, d. h. die Art
25 der Endgruppen in den Kettenmolekülen, den Monomergehalt, die Art der Zusätze (Ullmann's
Encyclopedia of Industrial Chemistry, VOL A21, S. 217ff, 1992).

UP-Harze auf Basis von Digidol als Diolkomponente sind z. B. bekannt aus DE 924 889,
DE 953 117, DE 22 45 110, DE 27 21 989, EP 114 208, EP 934 988.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aus der Vielzahl der Möglichkeiten und
Variationsbreite des Standes der Technik neue sulfonsäuregruppenhaltige, ungesättigte und

amorphe Polyesterharze zu finden, die außerdem wasserdispergierbar und als Feststoff transparent sind. Die Aufgabe wurde wie nunmehr erläutert gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Dispersion auf Basis eines
5 sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes,
wobei das Polyesterharz aufgebaut ist aus

- I. einer Alkoholkomponente,
- II. 20 bis 100 mol-% einer α , β ungesättigten Carbonsäurekomponente ,
und
10 0 bis 80 mol-% einer weiteren Carbonsäurekomponente,
und
- III. mindestens einer sulfonsäuregruppenhaltigen Komponente,
wobei die Alkoholkomponente I aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen
3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan besteht, wobei jedes
15 Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die
Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt, und das Gemisch mindestens zu 10 bis 100
mol-% in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist,
und die wässrige Dispersion
20 a) einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 20 % bis 60 %,
b) einen Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-%,
c) einen pH-Wert zwischen 5,0 und 9,5,
d) eine Viskosität bei 20°C von 20 bis 350 mPas,
e) einen Anteil an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen von 0 bis 15 Gew.-%,
25 f) einen Anteil an Sulfonsäuregruppen von 0,25 bis 20 Gew.-%
aufweist.

Als Alkoholkomponente wird erfindungsgemäß ein Dicidolgemisch der isomeren
Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-
30 Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo
[5.2.1.0^{2,6}]decan eingesetzt, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem

- Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 %, bevorzugt 95 bis 100 %, ergibt, und das Gemisch mindestens zu 10 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist, eingesetzt. Der Isomergehalt des Dicidolgemisches kann qualitativ und quantitativ z. B. durch GC-Analyse oder quantitativ durch Trennung mittels präparativer GC oder HPLC und anschließender NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Alle entsprechenden Isomeren des Dicidols in 9-Stellung sind genau so geeignet, aber auf Grund der Spiegelsymmetrie von den o. g. Isomeren, wie auch die cis- und trans-Isomeren, unter normalen, praxisbezogenen Umständen nicht unterscheidbar.
- 10 Außerdem kann das Dicidolgemisch bis zu 10 % weitere Isomere des Dicidol und/oder trimere und/oder höhere isomere Diole des Diels-Alder-Umsetzungsproduktes aus Cyclopentadien enthalten. Bevorzugt besteht die Alkoholkomponente aus 20 %, aus 50 %, bevorzugt aus 90 %, besonders bevorzugt aus 100 % Dicidolgemisch, wobei dieses besonders bevorzugt 95 bis 100 % der oben genannten drei isomeren Verbindungen enthält.
- 15 Neben dem Dicidolgemisch kann die Alkoholkomponente weitere lineare und/oder verzweigte, aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Diole und/oder Polyole enthalten. Bevorzugt werden als zusätzliche Alkohole Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen-, Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,2- und/oder 1,4-Butandiol, 1,3-Butylethylpropandiol, 1,3-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, Bisphenol A, B, C, F, Norbornylenglykol, 1,4-Benzylidimethanol und -ethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit eingesetzt.
- 25 Die erfindungsgemäßen sulfonsäuregruppenhaltigen, ungesättigten, amorphen Polyesterharze enthalten als Ausgangssäurekomponente mindestens eine α , β -ungesättigte Dicarbonsäure. Bevorzugt enthalten die ungesättigten Polyesterharze Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein- und/oder Mesaconsäure.
- 30 Es können auch zusätzlich aromatische und/oder aliphatische und/oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren enthalten sein, wie

z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Methyltetra-, Methylhexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure, Isononansäure, 2-Ethylhexansäure. Bevorzugt sind
5 Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Trimellitsäure, Adipin- und/oder Azelainsäure.

Die Carbonsäurekomponente kann teilweise oder vollständig aus Anhydriden und/oder niedermolekularen Alkylestern, bevorzugt Methylestern und/oder Ethylestern, bestehen.

10

Im Allgemeinen ist die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,5 bis 2,0 zu 1 zur Säurekomponente enthalten, bevorzugt 0,8 bis 1,5 zu 1. Besonders bevorzugt findet die Umsetzung der Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 1,0 bis 1,3 zu 1 zur Säurekomponente statt.

15

Der Einbau der Sulfonsäuregruppen in den ungesättigten, amorphen Polyester erfolgt entweder durch Einsatz von sulfonsäuregruppenhaltigen Monomerbausteinen wie z. B. Sulfoisophthalsäure und/oder Sulfobernsteinsäure bei der Polyesterkondensation (Variante 1.) oder durch Umsetzung des hydroxyfunktionellen, ungesättigten, amorphen Polyesters mit einer
20 Isocyanatkomponente und einer sulfonsäuregruppenhaltigen Komponente, die gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppierungen enthält. (Variante 2.).

Die erfindungsgemäßen Polyester weisen generell einen Anteil an Sulfonsäuregruppen von 0,25 bis 20 Gew.-% auf.

25

Als sulfonsäuregruppenhaltige Komponenten nach Variante 1. können Mono- und Polycarboxysulfonsäuren sowie deren Salze verwendet werden, wie z. B. Sulfoisophthalsäure, Sulfobernsteinsäure sowie deren Salze. Bei dieser Variante wird der Anteil der sulfonsäuregruppenhaltigen Komponente als weitere Carbonsäurekomponente der
30 Gesamtsäurekomponente II. betrachtet und kann zwischen 1 und 60 mol-%, bevorzugt 2 und 40 mol-% liegen.

Nach Variante 2. können Mono- und Polyhydroxysulfonsäuren, und/oder Mono- und Polyaminosulfonsäuren sowie deren Salze verwendet werden, die z. B. mittels einem geeigneten Di- und/oder Polyisocyanat an den Polyester geknüpft werden. Geeignete Beispiele sind hier 1,4-Dihydroxybutansulfonsäure, N-(Cyclohexyl)aminosulfonsäure und N-(2-
5 Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure sowie deren Salze. Dabei werden 0,2 bis 3 mol (bezogen 1 mol Polyester aus I. und II. (über Mn)), bevorzugt 0,25 bis 2 mol der sulfonsäuregruppenhaltigen Komponente eingesetzt.

Bevorzugte Isocyanate für die Anbindung der Sulfonsäurekomponente nach Variante 2. sind
10 dabei aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate mit einem mittleren Molekulargewicht von bis zu etwa 1000 g/mol und einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 2 bis 4. Dazu gehören beispielsweise einfache Diisocyanate wie Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Toluylendiisocyanat,
15 Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und –
20 triisocyanat, Dodecandi- und –triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) und/oder ihre technischen Gemische, allein oder in Mischung.

25

Darüber hinaus ist die Verwendung von Polyisocyanaten möglich, welche durch Umsetzung mit bifunktionellen Reaktionspartnern (beispielsweise Diole, Diamine, Mono- und/oder Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und/oder Diaminosulfonsäuren etc.) erhältlich sind. Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten ist die durch Trimerisierung,
30 Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise

die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und/oder H₁₂MDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und H₁₂MDI, erhältlich sind. Als Vertreter der aromatischen Polyisocyanate können beispielsweise 5 Tetramethylenxylylendiisocyanat (TMXDI), 2,4- Diisocyanatotoluol und/oder dessen technischen Gemische mit 2,6-Diisocyanatotoluol sowie 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder dessen technischen Gemische mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan verwendet werden.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen, sulfonsäuregruppenhaltigen, ungesättigten, amorphen Polyestern. In der Variante 1. erfolgt die Umsetzung der Ausgangskomponenten I. bis III. bei einer Temperatur von 150 bis 270 °C, bevorzugt von 160 bis 230 °C, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, bevorzugt Stickstoff 15 oder Edelgase, besonders bevorzugt Stickstoff, wobei das Inertgas einen Sauerstoffgehalt von weniger als 50 ppm, bevorzugt weniger als 20 ppm, aufweist, durch (halb)kontinuierliche oder diskontinuierliche Umsetzung der Ausgangsalkohole I., -säuren II. und Sulfonsäurekomponenten III. in ein- oder mehrstufiger Fahrweise und anschließender Vermengung des ggf. neutralisierten Harzes mit Wasser.

20

In der Variante 2. erfolgt zunächst die Umsetzung der Ausgangskomponenten I. und II. bei einer Temperatur von 150 bis 270 °C, bevorzugt von 160 bis 230 °C, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, bevorzugt Stickstoff oder Edelgase, besonders bevorzugt Stickstoff, wobei das Inertgas einen Sauerstoffgehalt von weniger als 50 ppm, bevorzugt weniger als 25 20 ppm, aufweist, durch (halb)kontinuierliche oder diskontinuierliche Umsetzung der Ausgangsalkohole I. und -säuren II. in ein- oder mehrstufiger Fahrweise. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit den sulfonsäuregruppenhaltigen Monomerbausteinen und den Di- oder Polyisocyanaten gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines geeigneten Hilfslösemittels bei bevorzugten Temperaturen unter 100 °C, besonders bevorzugt unter 70 °C. Gegebenenfalls 30 wird die sulfonsäuregruppenhaltige Verbindung zuvor zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präaddukt mit dem Diisocyanat umgesetzt. Als geeignete Hilfslösemittel werden

niedrigsiedende inerte Lösemittel eingesetzt, die mit Wasser zumindest über weite Bereiche keine Mischungslücke bilden, einen Siedepunkt bei Atmosphärendruck unterhalb 100 °C besitzen und sich daher gewünschtenfalls durch Destillation leicht bis auf einen Restgehalt von kleiner 2 Gew.-% und insbesondere von kleiner 0,5 Gew.-% bezogen auf die fertige Dispersion
5 abtrennen lassen. Geeignete Lösemittel dieser Art sind z. B. Aceton, Methylethylketon oder Tetrahydrofuran. Grundsätzlich geeignet sind auch höhersiedende Lösemittel wie z. B. n-Butylglykol, Di-n-butylglykol und N-Methylpyrrolidon, die dann in der wasserverdünnbaren Dispersion verbleiben.

10 Anschließend erfolgt die Vermengung des ggf. neutralisierten Harzes mit Wasser.

Die Neutralisation der erfindungsgemäß hergestellten Harze kann mit anorganischen und/oder organischen Basen erfolgen, wie z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak oder organischen Aminen. Bevorzugt verwendet werden primäre, sekundäre und/oder tertiäre
15 Amine, wie z. B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin. Besonders bevorzugt werden Natriumhydroxid und Ammoniak sowie flüchtige, tertiäre Amine, insbesondere Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

20

Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise 50 bis 130 % der Neutralisationsmenge, die für eine stöchiometrische Neutralisation notwendig ist.

Die erfindungsgemäßen sulfonsäuregruppenhaltigen, ungesättigten, amorphen Polyester
25 können eine Säurezahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 mg KOH/g sowie eine OH-Zahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 mg KOH/g aufweisen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform 1 bestehen die erfindungsgemäßen sulfonsäuregruppenhaltigen, ungesättigten Polyester aus einer Alkoholkomponente mit

mindestens 90 %, bevorzugt 95 %, besonders bevorzugt zu 100 % des Dicidolgemisches der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und aus Fumarsäure und/oder Maleinsäure (anhydrid), Isophorondiisocyanat (IPDI) und/oder Hexamethylendiisocyanat (HDI) und/oder Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H₁₂MDI), und N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 2 enthalten die Polyester die o. g. Ausgangskomponenten wie unter 1, aber zusätzlich weitere Säuren ausgewählt aus Adipinsäure, Dodecandisäure und/oder Phthalsäure(anhydrid), wobei das Verhältnis der α , β -ungesättigten zur zusätzlichen Säure von 2 zu 1 bis 1 zu 4 variieren kann. Bevorzugt werden Verhältnisse von ca. 1 zu 1 bis 1 zu 2. Diese weisen allgemein Säurezahlen von 1 bis 200, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 mg KOH/g, OH-Zahlen von 1 bis 200, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 mg KOH/g auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform 3 bestehen die erfindungsgemäßen sulfonsäuregruppenhaltigen, ungesättigten Polyester aus einer Alkoholkomponente mit mindestens 90 %, bevorzugt 95 %, besonders bevorzugt zu 100 % des Dicidolgemisches der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und aus Fumarsäure und/oder Maleinsäure (anhydrid) sowie Sulfoisophthalsäure und/oder Sulfobernsteinsäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 4 enthalten die Polyester die Ausgangskomponenten wie unter 3, aber zusätzlich weitere Säuren ausgewählt aus Adipinsäure, Dodecandisäure und/oder Phthalsäure(anhydrid), wobei das Verhältnis der α , β -ungesättigten zur zusätzlichen Säure von 2 zu 1 bis 1 zu 4 variieren kann. Bevorzugt werden Verhältnisse von ca. 1 zu 1 bis 1 zu 2.

30

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sulfonsäuregruppenhaltiger, ungesättigter, amorpher

Polyester können auch Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, grenzflächenaktiven Substanzen, Neutralisationsmitteln, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additiven zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermitteln und/oder Eindickungsmitteln, Verlaufmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Weichmachern, Entschäumern, Antistatika, Gleitmitteln, Netz- und Dispergiermitteln, Konservierungsmitteln wie z. B. auch Fungiziden und/oder Bioziden, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln, enthalten.

10

Außerdem ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der wässrigen Dispersionen sulfonsäuregruppenhaltiger, ungesättigter, amorpher Polyester.

Verwendet werden die wässrigen Dispersionen

- 15 - als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Gelcoats, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen;
- als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken;
- 20 - als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, wobei weitere Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze,
- 25 fluorhaltige Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sind.

Gegenstände, hergestellt und/oder veredelt mit einem wässrigen, sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharz sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

- 30 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen sulfonsäuregruppenhaltiger, ungesättigter, amorpher Polyester werden durch das folgende Beispiel näher erläutert, ohne den

Anwendungsbereich zu beschränken:

Beispiel

Die Ausgangskomponente Digidol wurde im Isomerverhältnis von annähernd 1 : 1 : 1
5 verwendet.

1,25 mol Adipinsäure werden mit 3,675 mol Digidol bei max. 210 °C in Stickstoffatmosphäre
zur Reaktion gebracht bis eine Säurezahl unter 5 mg KOH/g erreicht ist. Dann werden
1,25 mol Fumarsäure und 0,05 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether (bez. auf Fumarsäure)
10 zugegeben. Nach 2 h Rühren wird ein Vakuum von 20 mbar angelegt, bis eine Säurezahl unter
5 mg KOH/g erreicht ist. Der Polyester wird nach Abkühlung 60%ig in Aceton gelöst.

1128 g dieser Polyesterlösung werden mit 444 g Isophorondiisocyanat in Anwesenheit von
1,2 g Dibutylzinndilaurat über 3 h bei Rückflusstemperatur umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt von
15 etwa 1,2 % erreicht ist.

Das oben beschriebene Addukt wird mit 432 g einer 50%igen, wässrigen Lösung des
Natriumsalzes von N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure versehen und bei
Rückflusstemperatur solange umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt unter 0,1 % erreicht ist.

20

Unter starkem Rühren wird entsalztes Wasser zugegeben und nach weiteren 30 min das
Aceton im leichten Vakuum abdestilliert. Man erhält eine lagerstabile, lösemittelfreie, trübe
Dispersion mit einem Festkörper von ca. 33 %.

Kennzahlen:

25 Viskosität_{D = 200}: 260 mPas, pH-Wert : 7,1.

Kennzahlen nach Lagerung

	8 Wochen Raumtemperatur	2 Wochen 50 °C	8 Wochen 50 °C
Viskosität _{D = 200}	75 mPa·s	70 mPa·s	50 mPa·s
pH-Wert	7,0	6,8	6,4
visuell	trübe, stabil	trübe, stabil	trübe, stabil

Patentansprüche:

1. Wässrige Dispersion auf Basis eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes,
5 wobei das Polyesterharz aufgebaut ist aus
 - I. einer Alkoholkomponente,
 - II. 20 bis 100 mol-% einer α , β ungesättigten Carbonsäurekomponente ,
und
0 bis 80 mol-% einer weiteren Carbonsäurekomponente,
10 und
 - III. mindestens einer sulfonsäuregruppenhaltigen Komponente,
wobei die Alkoholkomponente I aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo
15 [5.2.1.0^{2,6}]decan besteht, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt, und das Gemisch mindestens zu 10 bis 100 mol-% in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist,
und die wässrige Dispersion
 - 20 a) einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 20 % bis 60 %,
b) einen Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-%,
c) einen pH-Wert zwischen 5,0 und 9,5,
d) eine Viskosität bei 20°C von 20 bis 350 mPas,
e) einen Anteil an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen von 0 bis 15 Gew.-%,
25 f) einen Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 0,25 bis 20 Gew.-%
aufweist.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass in der Alkoholkomponente I. bis zu 10 % weitere Isomere des Dicidols und/oder trimere und/oder höhere isomere Diole des Diels-Alder-Umsetzungsproduktes aus Cyclopentadien enthalten sind.

3. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholkomponente I. weitere lineare und/oder verzweigte, aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Diole und/oder Polyole enthält.
- 5
4. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Alkohole Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen-, Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,2- und/oder 1,4-Butandiol, 1,3-Butylethylpropandiol, 1,3-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit Bisphenol A, B, C, F, Norbornylenglykol, 1,4-Benzylldimethanol und – ethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol enthalten sind.
- 10
- 15
5. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholkomponente I. mindestens zu 20 % aus den Isomeren des Dicidols besteht.
- 20
6. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholkomponente I. mindestens zu 50 % aus den Isomeren des Dicidols besteht.
- 25
7. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 30

dass die Alkoholkomponente I. zu mindestens 90 % aus den Isomeren des Digidols besteht.

- 5 8. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholkomponente I. zu 100 % aus den Isomeren des Digidols besteht.

- 10 9. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäurekomponente II. teilweise oder ganz aus Anhydriden und/oder Alkylestern besteht.

- 15 10. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als α , β -ungesättigte Carbonsäurekomponente II. Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein- und/oder Mesaconsäure enthalten ist.

- 20 11. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als α , β -ungesättigte Carbonsäurekomponente II. Fumarsäure und/oder 25 Maleinsäure(anhydrid) enthalten ist.

12. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, 30 dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Carbonsäurekomponente aromatische und/oder aliphatische und/oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder

Polycarbonsäuren enthält.

13. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach Anspruch 12,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Hethyltetra-, Methylhexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure, deren Säureanhydride und/oder
10 Methylester, Isononansäure und/oder 2-Ethylhexansäure enthalten ist.
14. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass als weitere Carbonsäurekomponente des ungesättigten, amorphen Polyesters Adipinsäure und/oder Dodecandisäure und/oder Phthalsäure(anhydrid) enthalten ist.
15. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente III. Mono- und/oder Polycarboxylatosulfonsäuren und/oder deren Salze enthalten sind.
16. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten
25 Polyesterharzes nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass Sulfoisophthalsäure und/oder Sulfobernsteinsäure und/oder deren Salze enthalten sind.
- 30 17. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente III. das Reaktionsprodukt aus Hydroxy- und/oder Aminosulfonsäuren und einem Di- und/oder Polyisocyanat eingesetzt wird.

- 5 18. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens dem vorherigen Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass 1,4-Dihydroxybutansulfonsäure, N-(Cyclohexyl)aminosulfonsäure und/oder N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure und /oder deren Salze verwendet werden.

10

19. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Diisocyanat ein aromatisches, aliphatisches und/oder cycloaliphatisches
15 Diisocyanat eingesetzt wird.

20. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

20 dass als Diisocyanat Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethyldiisocyanat und/oder 4,4'-Methylenbis(cyclohexyldiisocyanat) eingesetzt wird.

21. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass die Alkoholkomponente I. des ungesättigten, amorphen Polyesters im Mol-Verhältnis von 0,5 bis 2,0 zu 1 zur Säurekomponente II. enthalten ist.

22. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten
30 Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Alkoholkomponente I. des ungesättigten, amorphen Polyesters im Mol-Verhältnis von 0,8 bis 1,5 zu 1 zur Säurekomponente II. enthalten ist.

23. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponente I. des ungesättigten, amorphen Polyesters im Mol-Verhältnis von 1,0 bis 1,3 zu 1 zur Säurekomponente II. enthalten ist.

24. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass diese eine Säurezahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders zwischen 10 und 50 mg KOH/g aufweist.

15

25. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass diese eine OH-Zahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 10 und 80 mg KOH/g aufweist.

20

26. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

25

27. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, grenzflächenaktiven Substanzen, Neutralisationsmitteln, Sauerstoff- und/oder

30

Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Additiven zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermitteln und/oder Eindickungsmitteln, Entschäumen, Netz- und Dispergiermitteln, Konservierungsmitteln wie z. B. auch Fungiziden und/oder Bioziden enthalten sind.

5

28. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholkomponente des ungesättigten, amorphen Polyesters aus mindestens 90 % der Isomeren des Digidols und die Säurekomponente aus Fumarsäure und/oder Maleinsäure(anhydrid) besteht.

10

29. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass im amorphen, ungesättigten Polyester zusätzlich Adipinsäure, Dodecandisäure und/oder Phthalsäure(anhydrid) als Säurekomponente enthalten sind in einem Verhältnis α , β -ungesättigte zur zusätzlichen Säure von 3 zu 1 bis 1 zu 4, bevorzugt von 1 zu 1 bis 1 zu 2.

15

20

30. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Säuregruppen des sulfonsäuregruppenhaltigen ungesättigten, amorphen Polyesters neutralisiert sind.

25

31. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Neutralisation ein Amin und/oder eine anorganische Lauge verwendet wird.

30

32. Wässrige Dispersion eines sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharzes nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Neutralisationsgrad zwischen 0,3 und 1,2, bevorzugt zwischen 0,5 und 1,0, besonders bevorzugt zwischen 0,6 und 1,0 liegt.
33. Verfahren zur Herstellung von wässrigen, sulfonsäuregruppenhaltigen, ungesättigten, amorphen Polyestern, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 32,
- a) durch (halb)kontinuierliche oder diskontinuierliche Umsetzung der Ausgangskomponenten bei einer Temperatur von 150 bis 270 °C, bevorzugt 160 bis 230 °C in Inertgasatmosphäre und dispergieren in Wasser gegebenenfalls nach Neutralisation.
- b) durch (halb)kontinuierliche oder diskontinuierliche Umsetzung der Ausgangskomponenten I. und II. bei 150 bis 270 °C, bevorzugt 160 bis 230 °C, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre und anschließender Umsetzung mit den sulfonsäuregruppenhaltigen Monomerbausteinen und den Di- oder Polyisocyanaten gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines geeigneten Hilfslösemittels bei bevorzugten Temperaturen unter 100 °C, besonders bevorzugt unter 70 °C und anschließender Vermengung des gegebenenfalls neutralisierten Harzes mit Wasser.
34. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass der amorphe, ungesättigte, sulfonsäuregruppenhaltige Polyester in der Schmelze oder unter Verwendung eines organischen Hilfslösemittels in Wasser dispergiert wird.
35. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 33 und 34, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Hilfslösemittel abdestilliert wird.
36. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Gelcoats, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen.

5 37. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken.

10 38. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

für Metalle, Kunststoffe, Holz, Leder, Pappe, Papier, Textilien und Glas.

39. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen
15 Ansprüche,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Gelcoats, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, dadurch gekennzeichnet,

20 dass weitere Oligomere und/oder Polymere enthalten sind.

40. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen
25 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, dadurch gekennzeichnet,

dass weitere Oligomere und/oder Polymere

ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyether,
30 Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltige Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sind.

41. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

42. Verwendung einer wässrigen Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, grenzflächenaktiven Substanzen, Neutralisationsmitteln, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additiven zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermitteln und/oder Eindickungsmitteln, Verlaufmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Weichmachern, Entschäumen, Antistatika, Gleitmitteln, Netz- und Dispergiermitteln, Konservierungsmitteln wie z. B. auch Fungiziden und/oder Bioziden, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln enthalten sind.

43. Sulfonsäuregruppenhaltige, amorphe, ungesättigte Polyesterharze, wobei das Polyesterharz aufgebaut ist aus

I. einer Alkoholkomponente,

II. 20 bis 100 mol-% einer α , β ungesättigten Carbonsäurekomponente ,

und

0 bis 80 mol-% einer weiteren Carbonsäurekomponente,

III. und mindestens einer sulfonsäuregruppenhaltigen Komponente,

wobei die Alkoholkomponente I aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decan besteht, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt, und das Gemisch mindestens zu 10 bis 100 mol-% in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist,

und die wässrige Dispersion

- a) einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 20 % bis 60 %,
- b) einen Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-%,
- c) einen pH-Wert zwischen 5,0 und 9,5,
- d) eine Viskosität bei 20°C von 20 bis 350 mPas,
- e) einen Anteil an Urethan- und/oder Harnstoff- von 0 bis 15 Gew.-%,
- f) einen Anteil an Sulfonsäuregruppen von 0,25 bis 20 Gew.-% aufweist.

44. Gegenstände, hergestellt und/oder veredelt mit einem wässrigen, sulfonsäuregruppenhaltigen, amorphen, ungesättigten Polyesterharz nach einem der vorherigen Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/054334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L67/06 C08G63/553 C08G63/688

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/186226 A1 (GLOCKNER PATRICK ET AL) 23 September 2004 (2004-09-23) page 1, paragraph 7 - paragraph 17 claims; examples -----	1-44
A	US 2004/054075 A1 (GLOECKNER PATRICK ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) page 1, paragraph 8 - paragraph 17 claims; examples -----	1-44
A	WO 03/080703 A (DEGUSSA AG; GLOECKNER, PATRICK; CERRI, ALESSANDRO; ANDREJEWSKI, WERNER) 2 October 2003 (2003-10-02) page 1, line 29 - page 2, line 23 page 3, line 15 - page 4, line 15 claims; examples ----- --/--	1-44

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2005

Date of mailing of the international search report

08/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/054334

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/138375 A1 (GLOECKNER PATRICK ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15) page 1, paragraph 7 - paragraph 31 claims; examples -----	1-44
A	US 5 142 015 A (MEIXNER ET AL) 25 August 1992 (1992-08-25) column 1, line 51 - column 2, line 36 column 3, line 18 -----	1-44
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197951 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1979-91628B XP002351521 -& JP 54 143494 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 8 November 1979 (1979-11-08) abstract -----	1-44
A	EP 0 558 788 A (SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.P.A) 8 September 1993 (1993-09-08) page 2, line 14 - line 42; claims; examples -----	1-44
A	WO 97/27253 A (DSM N.V; JANSEN, JOHAN, FRANZ, GRADUS, ANTONIUS; STANSSENS, DIRK, ARMA) 31 July 1997 (1997-07-31) examples -----	1-44

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/054334

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004186226 A1	23-09-2004	AT 300568 T AU 2003271322 A1 BR 0305969 A CA 2453825 A1 CN 1510066 A DE 10261006 A1 EP 1433805 A1 JP 2004204235 A PL 364217 A1	15-08-2005 08-07-2004 14-09-2004 24-06-2004 07-07-2004 08-07-2004 30-06-2004 22-07-2004 28-06-2004
US 2004054075 A1	18-03-2004	AU 2003246032 A1 BR 0303501 A CA 2440440 A1 DE 10242265 A1 EP 1398337 A2 HR 20030718 A2 JP 2004099903 A NO 20034019 A NZ 528158 A PL 362106 A1 ZA 200307092 A	01-04-2004 08-09-2004 12-03-2004 25-03-2004 17-03-2004 31-12-2004 02-04-2004 15-03-2004 25-06-2004 22-03-2004 01-07-2004
WO 03080703 A	02-10-2003	AU 2003210284 A1 BR 0308572 A CA 2472035 A1 CN 1643028 A DE 10212706 A1 EP 1492834 A1 JP 2005527660 T US 2005124780 A1	08-10-2003 04-01-2005 02-10-2003 20-07-2005 02-10-2003 05-01-2005 15-09-2005 09-06-2005
US 2004138375 A1	15-07-2004	AT 288933 T AU 2003271319 A1 BR 0305974 A CA 2453926 A1 CN 1513896 A DE 10261005 A1 DK 1433803 T3 EP 1433803 A1 ES 2236666 T3 JP 2004204236 A PL 364218 A1	15-02-2005 08-07-2004 17-05-2005 24-06-2004 21-07-2004 08-07-2004 06-06-2005 30-06-2004 16-07-2005 22-07-2004 28-06-2004
US 5142015 A	25-08-1992	CA 2027895 A1 DE 3935495 A1 EP 0424745 A2 ES 2048387 T3 JP 3167209 A	26-04-1991 02-05-1991 02-05-1991 16-03-1994 19-07-1991
JP 54143494 A	08-11-1979	NONE	
EP 0558788 A	08-09-1993	IT 1260587 B	16-04-1996
WO 9727253 A	31-07-1997	AU 1321197 A NL 1002153 C2	20-08-1997 04-08-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/054334

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/06 C08G63/553 C08G63/688

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/186226 A1 (GLOCKNER PATRICK ET AL) 23. September 2004 (2004-09-23) Seite 1, Absatz 7 – Absatz 17 Ansprüche; Beispiele	1-44
A	US 2004/054075 A1 (GLOECKNER PATRICK ET AL) 18. März 2004 (2004-03-18) Seite 1, Absatz 8 – Absatz 17 Ansprüche; Beispiele	1-44
A	WO 03/080703 A (DEGUSSA AG; GLOECKNER, PATRICK; CERRI, ALESSANDRO; ANDREJEWSKI, WERNER) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Seite 1, Zeile 29 – Seite 2, Zeile 23 Seite 3, Zeile 15 – Seite 4, Zeile 15 Ansprüche; Beispiele	1-44
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Masson, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/138375 A1 (GLOECKNER PATRICK ET AL) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Seite 1, Absatz 7 - Absatz 31 Ansprüche; Beispiele -----	1-44
A	US 5 142 015 A (MEIXNER ET AL) 25. August 1992 (1992-08-25) Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 36 Spalte 3, Zeile 18 -----	1-44
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197951 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1979-91628B XP002351521 -& JP 54 143494 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 8. November 1979 (1979-11-08) Zusammenfassung -----	1-44
A	EP 0 558 788 A (SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.P.A) 8. September 1993 (1993-09-08) Seite 2, Zeile 14 - Zeile 42; Ansprüche; Beispiele -----	1-44
A	WO 97/27253 A (DSM N.V; JANSEN, JOHAN, FRANZ, GRADUS, ANTONIUS; STANSSENS, DIRK, ARMA) 31. Juli 1997 (1997-07-31) Beispiele -----	1-44

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/054334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004186226 A1	23-09-2004	AT 300568 T	15-08-2005
		AU 2003271322 A1	08-07-2004
		BR 0305969 A	14-09-2004
		CA 2453825 A1	24-06-2004
		CN 1510066 A	07-07-2004
		DE 10261006 A1	08-07-2004
		EP 1433805 A1	30-06-2004
		JP 2004204235 A	22-07-2004
		PL 364217 A1	28-06-2004
US 2004054075 A1	18-03-2004	AU 2003246032 A1	01-04-2004
		BR 0303501 A	08-09-2004
		CA 2440440 A1	12-03-2004
		DE 10242265 A1	25-03-2004
		EP 1398337 A2	17-03-2004
		HR 20030718 A2	31-12-2004
		JP 2004099903 A	02-04-2004
		NO 20034019 A	15-03-2004
		NZ 528158 A	25-06-2004
		PL 362106 A1	22-03-2004
		ZA 200307092 A	01-07-2004
WO 03080703 A	02-10-2003	AU 2003210284 A1	08-10-2003
		BR 0308572 A	04-01-2005
		CA 2472035 A1	02-10-2003
		CN 1643028 A	20-07-2005
		DE 10212706 A1	02-10-2003
		EP 1492834 A1	05-01-2005
		JP 2005527660 T	15-09-2005
		US 2005124780 A1	09-06-2005
US 2004138375 A1	15-07-2004	AT 288933 T	15-02-2005
		AU 2003271319 A1	08-07-2004
		BR 0305974 A	17-05-2005
		CA 2453926 A1	24-06-2004
		CN 1513896 A	21-07-2004
		DE 10261005 A1	08-07-2004
		DK 1433803 T3	06-06-2005
		EP 1433803 A1	30-06-2004
		ES 2236666 T3	16-07-2005
		JP 2004204236 A	22-07-2004
		PL 364218 A1	28-06-2004
US 5142015 A	25-08-1992	CA 2027895 A1	26-04-1991
		DE 3935495 A1	02-05-1991
		EP 0424745 A2	02-05-1991
		ES 2048387 T3	16-03-1994
		JP 3167209 A	19-07-1991
JP 54143494 A	08-11-1979	KEINE	
EP 0558788 A	08-09-1993	IT 1260587 B	16-04-1996
WO 9727253 A	31-07-1997	AU 1321197 A	20-08-1997
		NL 1002153 C2	04-08-1997