



(10) **DE 10 2009 021 069 A1** 2010.11.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 021 069.5**

(22) Anmeldetag: **13.05.2009**

(43) Offenlegungstag: **18.11.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 67/00** (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C09K 19/52 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE; Université
Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, FR**

(74) Vertreter:

Patentanwälte Leifert & Steffan, 40213 Düsseldorf

(72) Erfinder:

**Hintze-Bruening, Horst, Dr., 48165 Münster, DE;
Steiner, Hans-Peter, 48324 Sendenhorst, DE;
Leroux, Fabrice, Prof. Dr., Le Cendre, FR;
Troutier-Thuilliez, Anne-Lise, Dr.,
Clermont-Ferrand, FR; Stimpfling, Thomas,
Clermont-Ferrand, FR**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 10 2007 043241 A1

US 65 14 473 B2

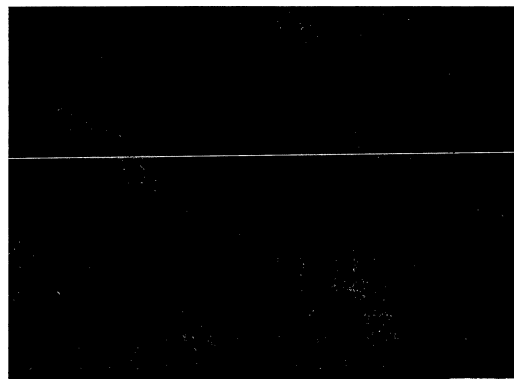
WO 2008/0 11 940 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Wäßrige Zubereitungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wäßrige Zubereitungen (WZ), welche 10 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), mindestens eines wasserdispergierbaren Polyesters (PES), bei dessen Herstellung in Anteilen von 7 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Polyesterbausteine, difunktionelle Monomereinheiten (DME) mit aliphatischen Spacergruppen (SP) von 12 bis 70 Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen (Gr) eingesetzt werden, sowie 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), fester oder vorzugsweise in einer Suspension vorliegender positiv geladener schichtförmiger anorganischer Teilchen (AT), deren nicht weiter interkalierbare Einzelschichten ein Verhältnis D/d des mittleren Schichtdurchmessers (D) zur mittleren Schichtdicke (d) > 50 beträgt und deren Ladung zumindestens teilweise mit einfach geladenen organischen Anionen (OA) kompensiert wird, enthalten.



Beschreibung

[0001] Zusammensetzungen auf der Basis von anorganischen Schichtfüllstoffen und Polymerisaten sind bekannt. Die Zugabe von anorganischen Schichtfüllstoffen, wie beispielsweise Talk oder Kaolin, kann eine signifikante Verbesserung der Steifheit, der Schlagzähigkeit, der Barrierewirkung gegen Stofftransport, der Temperatur- und Schlagbeständigkeit, der Dimensionsstabilität und/oder der Kratzbeständigkeit der Polymerisate bewirken. Um die vorgenannten Vorteile optimal nutzen zu können ist eine gute Einarbeitbarkeit der Schichtfüllstoffe in die Polymerisate notwendig, vorzugsweise eine gute Dispergierung im Nanometer-Bereich.

[0002] Für Beschichtungsmittel sind Additive auf Basis anorganischer Schichtfüllstoffe, welche eine Verbesserung der oben angeführten Eigenschaften bewirken, ebenfalls von hohem Interesse. Insbesondere von Bedeutung sind hierbei Additive für wässrige Beschichtungsmittel, die besonders aufgrund ihrer verbesserten ökologischen Eigenschaften einen permanent zunehmenden Anteil am Beschichtungsmittelmarkt aufweisen.

[0003] In US-B2-6,762,233 werden Komposite beschrieben, bestehend aus Phyllosilikaten und Polyalkylenglykol-Polymerisaten, die als transparente co-extrudierbare Beschichtungen für Polyolefin- oder Polyalkylenterephthalat-Folien eingesetzt werden können. Solche Folienverbunde weisen aufgrund des flüssigkristallinen Charakters der Komposite aus Phyllosilikaten und Polyalkylenglykol-Polymerisaten eine stark verbesserte Barriereeigenschaft und Wasserbeständigkeit auf. Die Herstellung der Komposite erfolgt durch Mischen der Bestandteile in Wasser und anschließender Entfernung des Wassers. Aufgrund ihrer negativen Oberflächenladung sowie positiven Kantenladung weisen Phyllosilikate in wässriger Lösung eine ausgeprägte Scherabhängigkeit der Viskosität sowie eine ausgeprägte Neigung zur Gelbildung bei höheren Anteilen der Phyllosilikate auf, was den Einsatz der Komposite gemäß US-B2-6,762,233 in wässrigen Beschichtungsmitteln außerordentlich erschwert.

[0004] T.-Y. Tsai et al. (Journal of Physics and Chemistry in Solids 67 (2006), 938–943) beschreiben flüssigkristalline Komposite, bei welchen als anorganische Komponente ein gemischtes doppeltes Hydroxid der Formel $(\text{Mg}_2 \text{Al}(\text{OH})_6)\text{NO}_3$ mit einer positiven Oberflächenladung in einer photopolymerisierbaren Monomerlösung eine flüssigkristalline Phase bilden, die durch Bestrahlung mit einem Argon Laser polymerisiert wird. Solche Komposite sind nur mit hohem Aufwand herstellbar und in wässrigen Beschichtungsmitteln nicht einsetzbar.

[0005] M. C. D. Mourad et al. (J. Phys. Chem. B 112

(2008), 10142–10152) beschreiben flüssigkristalline Komposite, bestehend aus gemischten doppelten Hydroxiden der allgemeinen Formel $(\text{Mg}_{(1-x)}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_6)(\text{A}_{x/y}^{y-})$ mit einer positiven Oberflächenladung und aus aminofunktionellen Polyisobutylen in Toluol als Lösungsmittel. Solche Komposit-Lösungen sind aufgrund der ausgeprägten Hydrophobie des Polyisobutylen und des hohen Anteils an nicht wassermischbaren Lösemitteln in wässrigen Beschichtungsmitteln nicht einsetzbar.

[0006] In WO-A-2007/065861 werden gemischte Hydroxide, insbesondere Hydrotalcit-Typen, beschrieben, die mindestens 2 organische Anionen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen als Gegenionen aufweisen, wobei die Anionen weitere funktionelle Gruppen, beispielsweise Hydroxyl-, Amino oder Epoxidgruppen aufweisen können. Der Einsatz der solchermaßen modifizierten hydrophoben Hydrotalcite sind als interkalierbare Füllstoffe für Polymerisate, insbesondere für gummiartige Polymerisate beschrieben. Der Einsatz der Hydrotalcite in Beschichtungsmitteln ist in WO-A-2007/065861 allgemein beschrieben. Die hydrophoben Hydrotalcite sind nur bedingt für den Einsatz in wässrigen Beschichtungsmitteln geeignet, da sie mit den vorzugsweise wasserdispergierbaren Bindemitteln schlecht verträglich sind.

Aufgabe und Lösung

[0007] Im Lichte des Standes der Technik resultiert als Aufgabe für die vorliegende Erfindung die Bereitstellung von flüssigkristallinen Kompositen auf der Basis von anorganischen Schichtfüllstoffen und Polymerisaten, die einfach herstellbar sind und ohne Modifikation als Basis für wässrige Beschichtungsmittel beziehungsweise als Zusatz in solchen eingesetzt werden können.

[0008] Überraschenderweise wurden wässrige Zubereitungen (WZ) mit flüssigkristallinen Eigenschaften gefunden, welche diese Aufgabe lösen und welche 10 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die nicht-flüchtigen Anteile von (WZ), mindestens eines wasserdispergierbaren Polyesters (PES), der in Anteilen von 7 bis 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Polyesterbausteine, difunktionelle Monomereinheiten (DME) mit aliphatischen Spacergruppen (SP) von 12 bis 70 Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen enthält, sowie 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), positiv geladener schichtförmiger anorganischer Teilchen (AT), deren nicht weiter interkalierbare Einzelschichten ein Verhältnis D/d des mittleren Schichtdurchmessers (D) zur Schichtdicke (d) > 50 aufweisen und deren Ladung zumindestens teilweise mit einfach geladenen organischen Anionen (OA) kompensiert wird, enthalten.

Beschreibung der Erfindung

Der wasserdispergierbare Polyester (PES)

[0009] Als erfindungswesentliche Komponente enthält die erfindungsgemäße wäßrige Zubereitung mit flüssigkristallinen Eigenschaften 10 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), mindestens eines wasserdispergierbaren Polyesters (PES), bei dessen Herstellung in Anteilen von 7 bis 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Polyesterbausteine, difunktionelle Monomereinheiten (DME) mit aliphatischen Spacergruppen (SP) von 12 bis 70 Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen (Gr) eingesetzt werden.

[0010] Im Sinne der Erfindung wasserdispergierbar bedeutet, daß die Polyester (PES) in der wäßrigen Phase Aggregate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von < 500, bevorzugt < 200 und besonders bevorzugt < 100 nm ausbilden, beziehungsweise molekular gelöst sind. Die Größe der Aggregate bestehend aus den Polyestern (PES) kann in an sich bekannter Weise durch Einführung von hydrophilen Gruppen am Polyester (PES) gesteuert werden. In die wasserdispergierbaren Polyester (PES) sind die vorzugsweise zur Anionenbildung befähigte Gruppen eingebaut, welche nach ihrer Neutralisation dafür sorgen, daß die Polyester (PES) in Wasser stabil dispergiert werden können. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind vorzugsweise Carbonsäuregruppen. Zur Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen werden bevorzugt ebenfalls Ammoniak, Amine und/oder Aminoalkohole eingesetzt, wie beispielsweise Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholine und/oder N-Alkylmorpholine.

[0011] Die wasserdispergierbaren Polyester (PES) weisen vorzugsweise massenmittlere Molekulargewichte M_w (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie nach den Normen DIN 55672-1 bis -3 mit Polystyrol als Standard) von 1.000 bis 100.000 Dalton, besonders bevorzugt von 1.500 bis 50.000 Dalton auf.

[0012] Die difunktionellen Monomereinheiten (DME) der erfindungsgemäßen Polyester weisen aliphatische Spacergruppen (SP) mit 12 bis 70 Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen (Gr) auf.

[0013] Bevorzugte aliphatische Spacergruppen (SP) weisen 15 bis 60, ganz besonders bevorzugt 18 bis 50 Kohlenstoffatome auf. Weiterhin können die Spacergruppen (SP) cycloaliphatische oder aromatische Struktureinheiten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, ethylenisch ungesättigte Struktureinheiten in Anteilen von bis zu 30 mol-%, bevorzugt von bis zu 25 mol-%, besonders bevorzugt von bis zu 20 mol-%,

bezogen auf die Gesamtheit der Kohlenstoffatome, sowie Heteroatome, wie bevorzugt Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff enthalten.

[0014] Bevorzugte funktionelle Gruppen (Gr) der Monomereinheiten (DME) sind Hydroxyl- und/oder Carbonsäuregruppen beziehungsweise Carbonsäureanhydridgruppen. Monomereinheiten mit jeweils 2 Hydroxylgruppen oder 2 Carbonsäuregruppen sind besonders bevorzugt.

[0015] Als Monomereinheiten (DME) werden bevorzugt Diole und/oder Dicarbonsäuren beziehungsweise deren Anhydride mit Spacergruppen (SP) von 12 bis 70, bevorzugt 15 bis 60, besonders bevorzugt von 18 bis 50 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

[0016] Ganz besonders bevorzugt als Monomereinheiten (DME) sind dimere Fettalkohole und/oder dimere olefinisch ungesättigte Fettsäuren und/oder deren hydrierte Derivate, die den vorgenannten Kriterien genügen, wie insbesondere dimere Fettsäuren der Pripol®-Serie der Fa. Unichema.

[0017] Die Monomereinheiten (DME) werden in Anteilen von 7 bis 50 mol-%, bevorzugt von 8 bis 45 mol-%, besonders bevorzugt von 9 bis 40 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters (PES) eingesetzt.

[0018] Als weitere Bausteine enthält der wasserdispergierbare Polyester (PES) bevorzugt folgende Monomereinheiten (MEN):

– in Anteilen von 1 bis 40 mol-%, bevorzugt von 2 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 30 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, unverzweigte aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (ME1) mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und/oder 1,4-Dimethylolcyclohexan, besonders bevorzugt 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol. Unverzweigt in Sinne der Erfindung bedeutet, daß die aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenstoffeinheiten keine weiteren aliphatischen Substituenten aufweisen.

– in Anteilen von 1 bis 50 mol-%, bevorzugt von 2 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 35 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, verzweigte aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (ME2) mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,5-pentandiol, 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexandiol, besonders bevorzugt Neopentylglykol. Verzweigt in Sinne der Erfindung bedeutet, daß die aliphatischen und/oder cycloaliphatischen

Kohlenstoffeinheiten weitere aliphatische Substituenten aufweisen,

– gegebenenfalls in Anteilen von 0 bis 30 mol-%, bevorzugt von 2 bis 25 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren (ME3) mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandisäure, 1,4-Cyclohexandisäure beziehungsweise deren Anhydride, besonders bevorzugt 1,2-Cyclohexandisäure, sowie

– gegebenenfalls in Anteilen von 0 bis 40 mol-%, bevorzugt von 0 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt von 0 bis 30 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polycarbonsäuren (ME4) mit mindestens 3 Carbonsäuregruppen, wie insbesondere Benzoltricarbonsäuren, wie Benzol-1,2,4-tricarbonsäure und Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure beziehungsweise deren Anhydride, besonders bevorzugt Benzoltricarbonsäuren, wie Benzol-1,2,4-tricarbonsäure und Benzol-1,3,5-tricarbonsäure.

[0019] Die Umsetzung der Monomereinheiten (DME), (ME1), (ME2), (ME3) und gegebenenfalls (ME4) erfolgt nach den allgemein gut bekannten Methoden der Polyesterchemie. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt bei 140 bis 240 Grad C, bevorzugt bei 150 bis 200 Grad C. In bestimmten Fällen ist es zweckmäßig die Veresterungsreaktion zu katalysieren, wobei als Katalysatoren beispielsweise Tetraalkyltitanate, Zink- beziehungsweise Zinnalkoxylate, Dialkylzinnoxide oder organische Salze der Dialkylzinnoxide zum Einsatz kommen.

[0020] In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zunächst in einer ersten Stufe die Monomereinheiten (DME), (ME1), (ME2) und gegebenenfalls (ME3) in einem geeigneten Lösemittel miteinander zu einem Polyesterpolyol, welches per se als erfindungsgemäßer wässriger Polyester (PES) eingesetzt werden kann, umgesetzt, wobei das molare Verhältnis der Summe aller Diole (ME1), (ME2) und gegebenenfalls (DME) zur Summe aller Dicarbonsäuren (ME3) und gegebenenfalls (DME) zwischen 3,5:1 und 1,5:1, bevorzugt zwischen 3:1 und 1,75:1 und besonders bevorzugt zwischen 2,5:1 und 2:1 liegt, bevor gegebenenfalls in einer zweiten Stufe das Polyesterpolyol mit den Monomereinheiten (ME4) zum erfindungsgemäßen wasserdispergierbaren Polyester (PES) umgesetzt wird. Die Säurezahl der wasserdispergierbaren Polyester (PES) nach

DIN EN ISO 3682 liegt vorzugsweise zwischen 10 und 80 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 mg KOH/g nichtflüchtigem Anteil.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung tragen die wasserdispergierbaren Polyester (PES) vernetzbare funktionelle Gruppen (a), wobei prinzipiell alle Gruppen geeignet sind, die mit sich selbst und/oder mit weiteren funktionellen Gruppen des Polyesters (PES) und/oder mit weiteren Bestandteilen der erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitung unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren können. Solche Gruppen werden über die schon genannten Monomerbausteine (DME) und/oder (MEN) oder über weitere Bausteine, die solche Gruppen aufweisen, eingeführt.

[0022] Beispielhaft für mit sich selbst reagierende Gruppen (a) seien genannt: Methylol-, Methyloläther-, N-Alkoxyethylamino- und insbesondere Alkoxyalkylgruppen. Insbesondere Hydroxyl-, Amino- und/oder Epoxygruppen sind als Gruppen (a) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Hydroxylgruppen, wobei die Hydroxylzahl des wasserdispergierbaren Polyesters (PES) nach DIN EN ISO 4629 vorzugsweise zwischen 10 und 500, bevorzugt zwischen 50 und 200 KOH/g nichtflüchtigem Anteil beträgt.

[0023] Der wasserdispergierbare Polyester (PES) ist in Anteilen von 10 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), in der wässrigen Zubereitung (WZ) enthalten.

Die anorganischen Teilchen (AT)

[0024] In der erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitung sind 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), fester oder vorzugsweise in einer Suspension vorliegender positiv geladener schichtförmiger anorganischer Teilchen (AT), deren nicht weiter interkalierbare Einzelschichten ein Verhältnis D/d des mittleren Schichtdurchmessers (D) zur Schichtdicke (d) > 50 aufweisen und deren Ladung zumindestens teilweise mit einfach geladenen organischen Anionen (OA) kompensiert wird, enthalten. Die mittleren Schichtdurchmesser (D) können über die Auswertung von REM (Raster-Elektronenmikroskop)-Aufnahmen ermittelt werden, während die Schichtdicke (d) experimentell über die Röntgenstrukturanalyse, Profilmessungen mittels AFM (Atomic Force Microscopy) an Einzelplättchen sowie rechnerisch in Kenntnis des molekularen Aufbaus ermittelt werden kann. Der mittlere Schichtdurchmesser (D) der positiv geladenen anorganischen Teilchen (AT) beträgt vorzugsweise zwischen 100 und 1000 nm, besonders bevorzugt zwischen 200 und 500 nm, die Schichtdicke (d) beträgt vorzugsweise weniger als 1,0 nm, vorzugsweise weniger als 0,75 nm.

[0025] Die Herstellung der positiv geladenen anorganischen Teilchen (AT) kann durch Austausch der natürlich vorhandenen beziehungsweise der synthesebedingten Gegenionen (A) der schichtförmigen Mineralien gegen die einfach geladenen organischen Anionen (OA) nach an sich bekannten Verfahren oder durch Synthese in Gegenwart der einfach geladenen organischen Anionen (OA) erfolgen. Dazu werden beispielsweise die positiv geladenen anorganischen Teilchen (AT) in einem geeigneten flüssigen Medium, welches in der Lage ist, die Zwischenräume zwischen den einzelnen Schichten zu quellen und in dem sich die organischen Anionen (OA) gelöst befinden, suspendiert und anschließend wieder isoliert (Langmuir 21 (2005), 8675). Beim Ionenaustausch werden vorzugsweise mehr als 15 mol-%, besonders bevorzugt mehr als 30 mol-%, der synthesebedingten Gegenionen (A) durch die einfach geladenen organischen Anionen (OA) ersetzt. In Abhängigkeit von der Größe und der räumlichen Orientierung der organischen Gegenionen werden die Schichtstrukturen in der Regel aufgeweitet, wobei der Abstand zwischen den elektrisch geladenen Schichten vorzugsweise um mindestens 0,2 nm, bevorzugt um mindestens 0,5 nm, aufgeweitet wird.

[0026] Erfindungsgemäß bevorzugt sind schichtförmige positiv geladene anorganische Teilchen (AT), wie insbesondere die gemischten Hydroxide der Formel: $(M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2)(A_{xy}^{y-}) \cdot nH_2O$ wobei M^{2+} zweiwertige Kationen, M^{3+} dreiwertige Kationen und als Gegenionen Anionen (A) mit einer Wertigkeit y darstellen, wobei x einen Wert von 0,05 bis 0,5 einnimmt, und ein Teil der Gegenionen (A) durch die einfach geladenen organischen Anionen (OA) ersetzt ist.

[0027] Besonders bevorzugt sind als zweiwertige Kationen M^{2+} Calcium-, Zink- und/oder Magnesiumionen, als dreiwertige Kationen M^{3+} Aluminiumionen und als Anionen (A) Phosphationen, Sulfationen und/oder Carbonationen, weil diese Ionen weitestgehend gewährleisten, daß keine Veränderung des Farbtons beim Aushärten der erfindungsgemäßen Schicht auftritt. Die Synthese der gemischten Hydroxide ist bekannt (beispielsweise Eilji Kanazaki, Preparation of Layered Double Hydroxides in Interface Science and Technology, Voll, Chapter 12, Page 345ff – Elsevier, 2004, ISBN 0-12-088439-9). Sie erfolgt meist aus den Mischungen der Salze der Kationen in wäßriger Phase bei definierten, konstant gehaltenen basischen pH-Werten. Man erhält die gemischten Hydroxide, enthaltend die Anionen der Metallsalze als in den Zwischenräumen eingelagerte anorganische Gegenionen (A). Erfolgt die Synthese in Gegenwart von Kohlendioxid, erhält man in der Regel das gemischte Hydroxid mit eingelagerten Carbonationen (A). Führt man die Synthese unter Ausschluss von Kohlendioxid beziehungsweise Carbonat in Anwesenheit einfach geladener organischer Anionen (OA) oder deren sauren Vorstufen durch, erhält man

in der Regel das gemischte Hydroxid mit in den Zwischenräumen eingelagerten organischen Anionen (OA) (coprecipitation method oder Templatmethode). Eine alternative Syntheseroute zur Herstellung der gemischten Hydroxide besteht in der Hydrolyse der Metallalkoholate in Gegenwart der gewünschten, einzulagernden Anionen (US-A-6,514,473). Weiterhin ist es möglich, die einzulagernden einfach geladenen organischen Anionen (OA) durch Ionenaustausch an gemischten Hydroxiden mit eingelagerten Carbonationen (A) einzubringen. Dieses kann beispielsweise durch Rehydratisierung des amorphen calcinierten gemischten Oxids in Gegenwart der gewünschten einzulagernden Anionen (OA) erfolgen. Die Calciniierung des gemischten Hydroxids, enthaltend eingelagerte Carbonationen (A), bei Temperaturen $< 800^\circ\text{C}$ liefert das amorphe gemischte Oxid unter Erhalt der Schichtstrukturen (rehydration method).

[0028] Alternativ kann der Zonenaustausch in wäßrigem oder alkoholisch wäßrigem Medium in Gegenwart der sauren Vorstufen der einzulagernden organischen Anionen erfolgen. Dabei ist je nach Säurestärke der Vorstufe der einzulagernden einfach geladenen organischen Anionen (OA) eine Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren notwendig, um die Carbonationen (A) zu entfernen.

[0029] Die zur zumindest teilweisen Kompensation der Ladung und zur Aufweitung der vorgenannten gemischten Hydroxide verwendeten einfach geladenen organischen Anionen (OA) weisen als Ladungsträger anionische Gruppen (AG) auf, wie besonders bevorzugt einfach geladene Anionen der Carbonsäure, der Sulfonsäure und/oder der Phosphonsäure. Die einfach geladenen organischen Anionen (OA) weisen bevorzugt Molekulargewichte von < 1.000 Dalton, besonders bevorzugt < 500 Dalton auf.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung tragen die einfach geladenen organischen Anionen (OA) zusätzlich funktionelle Gruppen (c), welche gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen (a) des wasserdispergierbaren Polyesters (PES) beim Aushärten des Beschichtungsmittel unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren. Besonders bevorzugt sind die funktionellen Gruppen (c) ausgewählt aus der Gruppe Hydroxyl-, Epoxy- und/oder Aminogruppen.

[0031] Die funktionellen Gruppen (c) sind von den anionischen Gruppen (AG) der einfach geladenen organischen Anionen (OA) vorzugsweise durch einen Spacer getrennt, wobei der Spacer ausgewählt ist aus der Gruppe der gegebenenfalls mit Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, modifizierten und gegebenenfalls substituierten Aliphaten und/oder Cycloaliphaten mit insgesamt 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt zwischen 3 und 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls mit Heteroa-

tomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, modifizierten und gegebenenfalls substituierten Aromaten mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt zwischen 3 und 18 Kohlenstoffatomen, und/oder der Teilstrukturen der oben angeführten Cycloaliphaten und Aromaten, wobei sich in den Teilstrukturen insbesondere mindestens 3 Kohlenstoffatome und/oder Heteroatome zwischen der funktionellen Gruppe (c) und der anionischen Gruppe (AG) befinden.

[0032] Besonders bevorzugt sind die Spacer der einfach geladenen organischen Anionen (OA) gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste, welche die funktionelle Gruppe (c) in m- oder p-Stellung zur anionischen Gruppe (AG) aufweisen. Insbesondere werden hierbei als funktionelle Gruppe (c) Hydroxyl- und/oder Aminogruppen und als anionische Gruppe (AG) Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen eingesetzt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weisen die organischen Anionen (OA) mindestens zwei der oben angeführten funktionellen Gruppen (c) auf.

[0033] Ganz besonders bevorzugt sind als einfach geladene organische Anionen (OA) mit einer funktionellen Gruppe (c): m- oder p-Aminobenzolsulfonat, m- oder p-Hydroxybenzolsulfonat, m- oder p-Aminobenzoat und/oder m- oder p-Hydroxybenzoat, beziehungsweise als einfach geladene organische Anionen (OA) mit zwei funktionellen Gruppen (c): 3-Hydroxy-4-Aminobenzolsulfonat, 3-Amino-4-Hydroxybenzolsulfonat, 3-Hydroxy-4-Aminobenzolbenzoat und/oder 3-Amino-4-Hydroxybenzoat,

[0034] Bei den oben genannten besonders bevorzugten gemischten Hydroxiden, die synthesebedingt bevorzugt Carbonat als Anion (A) enthalten, werden beim Ionenaustausch vorzugsweise mehr als 15 mol-%, besonders bevorzugt mehr als 30 mol-%, der Anionen (A) durch die einfach geladenen organischen Anionen (OA) ersetzt.

[0035] Bevorzugt wird die Modifikation der kationisch geladenen anorganischen Teilchen (AT) in einem separaten Verfahren vor der Einarbeitung in das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel durchgeführt, wobei dieses Verfahren besonders bevorzugt im wässrigen Medium durchgeführt wird. Bevorzugt werden die mit den einfach geladenen organischen Anionen (OA) modifizierten elektrisch geladenen anorganischen Teilchen (AT) in einem Syntheseschritt hergestellt. Die solchermaßen hergestellte Teilchen haben nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sie sind vorzugsweise farblos.

[0036] Die mit einfach geladenen organischen Anionen (OA) modifizierten positiv geladenen Teilchen (AT) können in einem Syntheseschritt insbesondere

aus den Metallsalzen der Kationen und den organischen Anionen hergestellt werden. Dabei wird vorzugsweise in eine wässrige alkalische Lösung des einfach geladenen organischen Anions (OA) eine wässrige Mischung von Salzen der zweiwertigen Kationen M^{2+} und der dreiwertigen Kationen M^{3+} eingetragen, bis die gewünschte Stöchiometrie eingestellt ist. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise in CO_2 -freier Atmosphäre, vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff, unter Rühren bei Temperaturen zwischen 10 und 100 Grad C, bevorzugt bei Raumtemperatur, wobei der pH-Wert der wässrigen Reaktionsmischung, vorzugsweise durch Zugabe alkalischer Hydroxide, bevorzugt NaOH, im Bereich von 8 bis 12, bevorzugt zwischen 9 und 11 gehalten wird. Nach Zugabe der wässrigen Mischung der Metallsalze wird die resultierende Suspension bei den vorgenannten Temperaturen während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 Tagen, vorzugsweise 3 bis 24 Stunden gealtert, der resultierende Niederschlag, vorzugsweise durch Zentrifugieren, isoliert und mehrfach mit entionisiertem Wasser gewaschen. Danach wird aus dem gereinigten Niederschlag mit Wasser eine Suspension der mit den einfach geladenen organischen Anionen (OA) modifizierten positiv geladenen Teilchen (AT) mit einem Festkörpergehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-%, eingestellt.

[0037] Die solchermaßen hergestellten Suspensionen der modifizierten positiv geladenen anorganischen Teilchen (AT) können im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Beschichtungsmittels prinzipiell während jeder Phase eingearbeitet werden, das heißt vor, während und/oder nach der Zugabe der übrigen Komponenten des Beschichtungsmittels.

[0038] Die Kristallinität der erhaltenen schichtförmigen doppelten gemischten Hydroxide als modifizierte positiv geladene anorganische Teilchen (AT), die in der Regel nicht als individuelle Schichten sondern als Schichtenstapel erhalten und eingesetzt werden, ist abhängig von den gewählten Syntheseparametern, der Art der eingesetzten Kationen, dem Verhältnis der M^{2+}/M^{3+} Kationen sowie der Art und der Menge der eingesetzten Anionen und sollte möglichst große Werte annehmen.

[0039] Die Kristallinität der gemischten Hydroxidphase kann als berechnete Größe der kohärenten Streudomänen aus der Analyse der entsprechenden Röntgenbeugungslinien ausgedrückt werden, zum Beispiel die Reflexe [003] und [110] im Falle des Mg-Al-basierten gemischten doppelten Hydroxids. So zeigen beispielsweise Eliseev et.al. den Einfluss der thermischen Alterung auf das Anwachsen der Domänengröße des untersuchten Mg-Al-basierten gemischten doppelten Hydroxids und erklären dieses mit dem fortschreitenden Einbau noch vorhandenen

tetredisch koordinierten Aluminiums in die gemischte Hydroxidschicht als oktaedrisch koordiniertes Aluminium, nachgewiesen über die relativen Intensitäten der entsprechenden Signale im ^{27}Al -NMR-Spektrum (Doklady Chemistry 387 (2002), 777).

Weitere Bestandteile der wäßrigen Zubereitungen (WZ)

[0040] Weiterhin kann die erfindungsgemäße wäßrige Zubereitung (WZ) Vernetzungsmittel (V) enthalten, welche mindestens zwei funktionelle Gruppen (b) aufweisen, welche als komplementäre Gruppen mit den funktionellen Gruppen (a) des Polyesters (PES) beim Aushärten des Beschichtungsmittels unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren.

[0041] Bevorzugt sind funktionelle komplementäre Gruppen (b) im Vernetzer (V), die mit den besonders bevorzugten Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (a) reagieren, wobei (b) vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der gegebenenfalls blockierten Polyisocyanatgruppen und/oder der Methylolgruppen, die gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind. Beispiele geeigneter Polyisocyanate und geeigneter methylolgruppenhaltiger Komponenten sind beispielsweise in EP-A-1 192 200 beschrieben.

[0042] Außerdem kann die erfindungsgemäße wäßrige Zubereitung (WZ) lackübliche Additive in wirksamen Mengen enthalten. So können beispielsweise farb- und effektgebende Pigmente sowie übliche Füllstoffe in bekannten Mengen Bestandteil des Beschichtungsmittels sein. Die Pigmente und/oder Füllstoffe können aus organischen oder anorganischen Verbindungen bestehen und sind beispielhaft in der EP-A-1 192 200 aufgeführt. Weitere einsetzbare Additive/sind beispielsweise weitere Bindemittel, wie beispielsweise Polyurethane oder Polyacrylate, insbesondere Polyurethane (PUR) mit den vorgenannten Polyestern (PES) als Bausteinen, wobei die Polyurethane (PUR) bevorzugt in Anteilen von bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), vorliegen können, UV-Absorber, Radikalfänger, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive sowie vorzugsweise Katalysatoren für die Reaktion der funktionellen Gruppen (a), (b) und/oder nachstehend beschriebenen Gruppen (c), und zusätzliche Vernetzungsmittel für die funktionellen Gruppen (a), (b) und/oder (c). Insbesondere enthält die erfindungsgemäße wäßrige Zubereitung (WZ) wasser-mischbare oder wasserlösliche Lösungsmittel in Anteilen von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise von bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (WZ). Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive sind beispielsweise im Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Verlag Wi-

ley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Herstellung der wäßrigen Zubereitungen (WZ)

[0043] Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen (WZ) hergestellt, indem zunächst alle Bestandteile der Zubereitung außer den modifizierten positiv geladenen schichtförmigen anorganischen Teilchen (AT) und gegebenenfalls dem Vernetzungsmittel (V) gemischt werden. In die resultierende Mischung werden die anorganischen Teilchen (AT) oder bevorzugt die vorzugsweise nach oben angeführtem Verfahren hergestellte Suspension der anorganischen Teilchen (AT) unter Rühren eingetragen, bevorzugt bis die Suspension gleichmäßig dispergiert ist, was durch optische Methoden, insbesondere durch visuelle Begutachtung, verfolgt wird.

[0044] Die resultierende Mischung wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 und 50 Grad C, bevorzugt bei Raumtemperatur, während eines Zeitraums von 2 bis 30 Minuten, vorzugsweise von 5 bis 20 Minuten, unter Rühren mit Ultraschall zur Erzielung einer feinteiligeren, homogenen Dispergierung der Präparation der anorganischen Teilchen AT behandelt, wobei in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die Spitze einer Ultraschallquelle in die Mischung getaucht wird. Während der Ultraschall-Behandlung kann die Temperatur der Mischung um 10 bis 60 K ansteigen. Die solchermaßen erhaltene Dispersion wird vorzugsweise mindestens 12 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur gealtert. Hiernach wird gegebenenfalls der Vernetzer (V) unter Rühren hinzugefügt und die Dispersion vorzugsweise mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% eingestellt.

Die flüssigkristallinen Eigenschaften der wäßrigen Zubereitungen (WZ)

[0045] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen (WZ) weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf. Insbesondere zeigen sie unter gekreuzten Polarisatoren eine doppelbrechende Phase auf, die in Abhängigkeit von der Konzentration der erfindungsgemäßen Komponente (AT) neben einer isotropen Phase vorliegen kann. Die Textur der doppelbrechenden Phase gleicht in hohem Maße solchen, wie sie nematischen Phasen zugeschrieben werden.

[0046] Mittels Ultra-Kleinwinkel-Röntgenstreuung an den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen sowie durch rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Kryo-Brüchen (Kryo-REM) können die typischen lamellaren Schichtstrukturen abgebildet beziehungsweise hinsichtlich ihrer mittleren Schichtabstände aus den Intensitätsmaxima 1. Ordnung charakterisiert werden.

Die Verwendung der wäßrigen Zubereitungen (WZ)

[0047] Die erfindungsgemäßen wäßrigen flüssigkristallinen Zubereitungen (WZ) können für sich genommen als flüssiges Medium in Anwendungen für flüssigkristalline Medien, wie beispielsweise in Displays oder Polarisatoren für Licht, eingesetzt werden.

[0048] Vorzugsweise werden die wäßrigen Zubereitungen (WZ) als Basis in bevorzugt wäßrigen Beschichtungsmitteln eingesetzt, die, nach der Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen, funktionale Schichten, insbesondere für die Automobillackierung, ausbilden. Die wäßrigen Zubereitungen (WZ) werden für die Ausbildung solcher funktionaler Schichten vorzugsweise in einer solchen Naßfilmdicke aufgetragen, daß nach der thermischen Behandlung zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile in den resultierenden Schichten eine Trockenschichtdicke zwischen 1 und 100 µm, bevorzugt zwischen 5 und 75 µm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 µm, insbesondere zwischen 15 und 50 µm vorliegt.

[0049] Die Applikation der erfindungsgemäßen wäßrigen flüssigkristallinen Zubereitungen kann durch übliche Applikationsmethoden, wie beispielsweise Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, sind Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotations-Spritzen und elektrostatischem Sprühauftrag (ESTA) bevorzugt.

[0050] Die Applikation der wäßrigen Zubereitungen (WZ) wird in der Regel bei Temperaturen von maximal 70 bis 80 Grad C durchgeführt, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden können, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigung des Beschichtungsmittels sowie seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Oversprays eintritt.

[0051] Die bevorzugte thermische Behandlung der applizierten Schicht aus der wäßrigen Zubereitung (WZ) erfolgt nach den bekannten Methoden, wie beispielsweise durch Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit Infrarot-Lampen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen zwischen 80 und 180 Grad C, bevorzugt zwischen 100 und 160 Grad C, während einer Zeit zwischen 1 Minute und 2 Stunden, bevorzugt zwischen 2 Minuten und 1 Stunde, besonders bevorzugt zwischen 10 und 45 Minuten. Werden Substrate, wie beispielsweise Metalle, verwendet, die thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Behandlung auch bei Temperaturen oberhalb von 180 Grad C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich aber, Temperaturen von 160 bis 180 Grad C nicht zu überschreiten. Werden hingegen Substrate, wie beispielsweise Kunststoffe, verwendet, die ther-

misch nur bis zu einer Höchstgrenze belastbar sind, ist die Temperatur und die benötigte Zeit für den Härtungsvorgang auf diese Höchstgrenze abzustimmen.

[0052] Die solchermaßen hergestellten Schichten aus den wäßrigen Zubereitungen (WZ) zeigen insbesondere als Füllerschichten und/oder als (Effekt-)Basislackschichten in OEM-Schichtaufbauten bei der Automobilserienlackierung besondere Eigenschaften.

[0053] Beim Einsatz der wäßrigen Zubereitungen (WZ) in Füllern resultiert insbesondere eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Schlagbeanspruchung, insbesondere gegen Steinschlag. Im Vergleich zu OEM-Schichtaufbauten mit Füllern des Standes der Technik wird insbesondere eine Reduktion des Anteils der beschädigten Oberfläche und eine sehr deutliche Reduktion des Anteils der vollständig abgetragenen Oberfläche, das heißt des Flächenanteils der ungeschützten Substrats, beobachtet. Neben diesen herausragenden Eigenschaften weisen die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln hergestellten Beschichtungen eine ausgezeichnete Schweißwasserbeständigkeit, eine ausgezeichnete Haftung zur Korrosionsschutzschicht und zur Decklackschicht, insbesondere zur Basislackschicht sowie eine ausgezeichnete Stabilität der Eigenfarbe nach dem Aushärten auf, was auch einen Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungsmittel als Decklackkomponente ermöglicht.

[0054] Beim Einsatz der wäßrigen Zubereitung (WZ) in Effektbasislacken resultiert insbesondere eine Verbesserung der Helligkeit und des Farbflop-verhaltens der resultierenden Basislackschicht.

[0055] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen.

Beispiele

Herstellbeispiel 1: Synthese einer wäßrigen Dispersion eines erfindungsgemäßen Polyesters (PES)

[0056] In einen Reaktor mit Ankerrührer, Stickstoffeinlass, Rückflußkühler und Destillationsbrücke werden 10,511 g 1,6-Hexandiol, 9,977 g 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 6,329 g Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 23,410 g dimere Fettsäure (Pripol®1012, Firma Unichema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomerengehalt höchstens Spuren) und 0,806 g Cyclohexan eingebracht. Der Reaktorinhalt wird in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren solange auf 220 Grad C erhitzt bis die Reaktionsmischung eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 8 bis 12 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und eine Viskosität von 3,7 bis 4,2 dPas (gemessen als 80

Gew.-%-Lösung der Reaktionsmischung in 2-Butoxyethanol bei 23 Grad C in einem Kegel-Platte-Viskosimeter der Fa. ICI) aufweist. Danach wird das Cyclohexan abdestilliert und die Reaktionsmischung auf 160 Grad C abgekühlt.

[0057] Hiernach werden zu der Reaktionsmischung 10,511 g 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid zugefügt, auf 160 Grad C aufgeheizt und bei dieser Temperatur solange gehalten bis der resultierende Polyester eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 38 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil, eine Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 81 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von etwa 19.000 Dalton (bestimmt mittels Gel-permeationschromatographie nach den Normen DIN 55672-1 bis -3 mit Polystyrol als Standard) und eine Viskosität von 5,0 bis 5,5 dPas (gemessen als 50 Gew.-%-Lösung der Reaktionsmischung in 2-Butoxyethanol bei 23 Grad C in einem Kegel-Platte-Viskosimeter der Fa. ICI) aufweist.

[0058] Die Reaktionsmischung wird auf 130 Grad C abgekühlt und es werden 2,369 g N,N-Dimethylamino-2-ethanol zugefügt. Nach einer weiteren Abkühlung auf 95 Grad C werden 17,041 g entionisiertes Wasser und 19,046 g 2-Butoxyethanol zugefügt. Die resultierende Dispersion wird durch Zugabe von weiterem N,N-Dimethylamino-2-ethanol und entionisiertem Wasser auf einen pH-Wert von 7,4 bis 7,8 und einen nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% eingestellt.

Herstellbeispiel 2: Synthese und Modifizierung eines gemischten doppelten Hydroxids (LDH = Komponente(AT))

[0059] Einer 0,21-molaren wässrigen Lösung von 4-Aminobenzolsulfonsäure (4-absa) wird eine wässrige Mischung aus $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,52-molar) und $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,26-molar) bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren über 3 Stunden zugegeben. Dabei wird der pH-Wert durch Zugabe einer 3-molaren NaOH-Lösung konstant bei pH = 9 gehalten. Nach Zugabe der wässrigen Mischung der Metallsalze wird die resultierende Suspension bei Raumtemperatur 3 Stunden gealtert. Der resultierende Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert und 4 Mal mit entionisiertem Wasser gewaschen.

[0060] Die resultierende Suspension des weißen Reaktionsprodukts $Zn_2Al(OH)_6(4-absa) \cdot 2H_2O$ (LDH-Suspension) hat einen Festkörpergehalt von 27,1 Gew.-% und einen pH-Wert von 9.

Beispiel 1: Formulierung einer wässrigen Zubereitung (WZ)

[0061] 8,856 g der gemäß Herstellbeispiel 3 hergestellten Suspension werden unter Rühren in eine Mi-

schung aus 40,830 g der wässrigen Polyester-Dispersion gemäß Herstellbeispiel 1 und 50,310 g deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur eingetragen und 12 Stunden gerührt. Es resultiert eine weiße pastöse Dispersion, welche, jeweils bezogen auf die Dispersion, 24,5 Gew.-% Polyester PES, 8,2 Gew.-% 2-Butoxyethanol und 2,4 Gew.-% des gemischten doppelten Hydroxids enthält. Unter gekreuzten Polarisatoren ist eine doppelbrechende Phase neben einer isotropen Phase erkennbar ([Fig. 1](#)). Die Textur der doppelbrechenden Phase gleicht in hohem Maße solchen, wie sie nematischen Phasen zugeschrieben werden. Die Ultra-Kleinwinkel-Röntgenstreuung zeigt ein Intensitätsmaxima wie sie für lamellare Strukturen typisch ist. Das Intensitätsmaximum 1. Ordnung bei einem Streuvektor q 0,085 [1/nm] (für Strahlung mit einer Wellenlänge λ = 1,38 nm, gemessen am Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, DORIS, BW4, DESY, Hamburg) entspricht einem Zwischenschichtabstand von 75 nm. Die entsprechenden lamellaren Strukturen sind in der zugehörigen Kryo-REM-Abbildung zu erkennen ([Fig. 2](#)). Zur Herstellung der Kryo-REM-Abbildung wurde ein Tropfen der Dispersion zunächst in flüssigem Ethanol schockgefroren, dann in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und anschließend mit Hilfe einer Edeltstahlschneide im Vakuum bei -135°C angeschnitten, mit Platin durch Sputtern beschichtet und mittels der Rasterelektronenmikroskopie abgebildet.

[0062] Die wässrige Zubereitung (WZ) ist insbesondere aufgrund ihres flüssigkristallinen Charakters hervorragend als funktionale Komponente für den Einsatz in wässrigen Beschichtungsmitteln, insbesondere in wässrigen Beschichtungsmitteln für die Automobilserien- oder Automobilreparaturlackierung, geeignet.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 6762233 B2 [0003, 0003]
- WO 2007/065861 A [0006, 0006]
- US 6514473 A [0027]
- EP 1192200 A [0041, 0042]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- T.-Y. Tsai et al. (Journal of Physics and Chemistry in Solids 67 (2006), 938–943) [0004]
- M. C. D. Mourad et al. (J. Phys. Chem. B 112 (2008), 10142–10152) [0005]
- Normen DIN 55672-1 bis -3 [0011]
- DIN EN ISO 3682 [0020]
- DIN EN ISO 4629 [0022]
- Langmuir 21 (2005), 8675 [0025]
- Eilji Kanazaki, Preparation of Layered Double Hydroxides in Interface Science and Technology, Voll, Chapter 12, Page 345ff – Elsevier, 2004, ISBN 0-12-088439-9 [0027]
- Doklady Chemistry 387 (2002), 777 [0039]
- Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998 [0042]
- DIN EN ISO 3682 [0056]
- DIN EN ISO 3682 [0057]
- DIN EN ISO 4629 [0057]
- DIN 55672-1 bis -3 [0057]

Patentansprüche

1. Wäßrige Zubereitungen (WZ), **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 10 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), mindestens eines wasserdispergierbaren Polyesters (PES), bei dessen Herstellung in Anteilen von 7 bis 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Polyesterbausteine, difunktionelle Monomereinheiten (DME) mit aliphatischen Spacergruppen (SP) von 12 bis 70 Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen (Gr) eingesetzt werden, sowie 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile von (WZ), fester oder vorzugsweise in einer Suspension vorliegender positiv geladener schichtförmiger anorganischer Teilchen (AT), deren nicht weiter interkalierbare Einzelschichten ein Verhältnis D/d des mittleren Schichtdurchmessers (D) zur mittleren Schichtdicke (d) > 50 beträgt und deren Ladung zumindestens teilweise mit einfach geladenen organischen Anionen (OA) kompensiert wird, enthalten.

2. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserdispergierbare Polyester (PES) folgende Monomereinheiten (ME_n):

– in Anteilen von 1 bis 40 mol-%, bevorzugt von 2 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 30 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, unverzweigte aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (ME1) mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und/oder 1,4-Dimethylolcyclohexan, besonders bevorzugt 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol. Unverzweigt in Sinne der Erfindung bedeutet, daß die aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenstoffeinheiten keine weiteren aliphatischen Substituenten aufweisen.

– in Anteilen von 1 bis 50 mol-%, bevorzugt von 2 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 35 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, verzweigte aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (ME2) mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, 2,2,4,-Trimethyl-1,5-pentandiol, 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexandiol, besonders bevorzugt Neopentylglykol. Verzweigt in Sinne der Erfindung bedeutet, daß die aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenstoffeinheiten weitere aliphatische Substituenten aufweisen,

– gegebenenfalls in Anteilen von 0 bis 30 mol-%, bevorzugt von 2 bis 25 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische

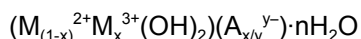
Dicarbonsäuren (ME3) mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandisäure, 1,4-Cyclohexandisäure beziehungsweise deren Anhydride, besonders bevorzugt 1,2-Cyclohexandisäure, sowie

– gegebenenfalls in Anteilen von 0 bis 40 mol-%, bevorzugt von 0 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt von 0 bis 30 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Bausteine des wasserdispergierbaren Polyesters, aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polycarbonsäuren (ME4) mit mindestens 3 Carbonsäuregruppen, wie insbesondere Benzoltricarbonsäuren, wie Benzol-1,2,4-tricarbonsäure und Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure beziehungsweise deren Anhydride, besonders bevorzugt Benzoltricarbonsäuren, wie Benzol-1,2,4-tricarbonsäure und Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, aufweist.

3. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserdispergierbare Polyester (PES) eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 zwischen 10 und 80 mg KOH/nichtflüchtigem Anteil aufweist.

4. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserdispergierbare Polyester (PES) eine Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 zwischen 10 und 500 mg KOH/nichtflüchtigem Anteil aufweist.

5. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Teilchen (AT) mindestens ein gemischtes Hydroxid der allgemeinen Formel



enthalten, wobei M^{2+} zweiwertige Kationen, M^{3+} dreiwertige Kationen und (A) Anionen mit einer Wertigkeit y darstellen und wobei zumindestens ein Teil der Anionen (A) durch einfach geladene organische Anionen (OA) ersetzt ist.

6. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Anionen (OA) als anionische Gruppen (AG) Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppe und/oder Phosphonsäuregruppen aufweisen.

7. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Anionen (OA) neben den anionischen Gruppen (AG) zusätzliche funktionelle Gruppen (c), ausgewählt aus der Gruppe Hydroxyl-, Epo-

xy- und/oder Aminogruppen, aufweisen.

8. Wäßrige Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Anionen (OA) ausgewählt sind aus der Gruppe m- oder p-Aminobenzolsulfonat, m- oder p-Hydroxybenzolsulfonat, m- oder p-Aminobenzoat und/oder m- oder p-Hydroxybenzoat, 3-Hydroxy-4-Aminobenzolsulfonat, 3-Amino-4-Hydroxybenzolsulfonat, 3-Hydroxy-4-Aminobenzolbenzoat und/oder 3-Amino-4-Hydroxybenzoat,

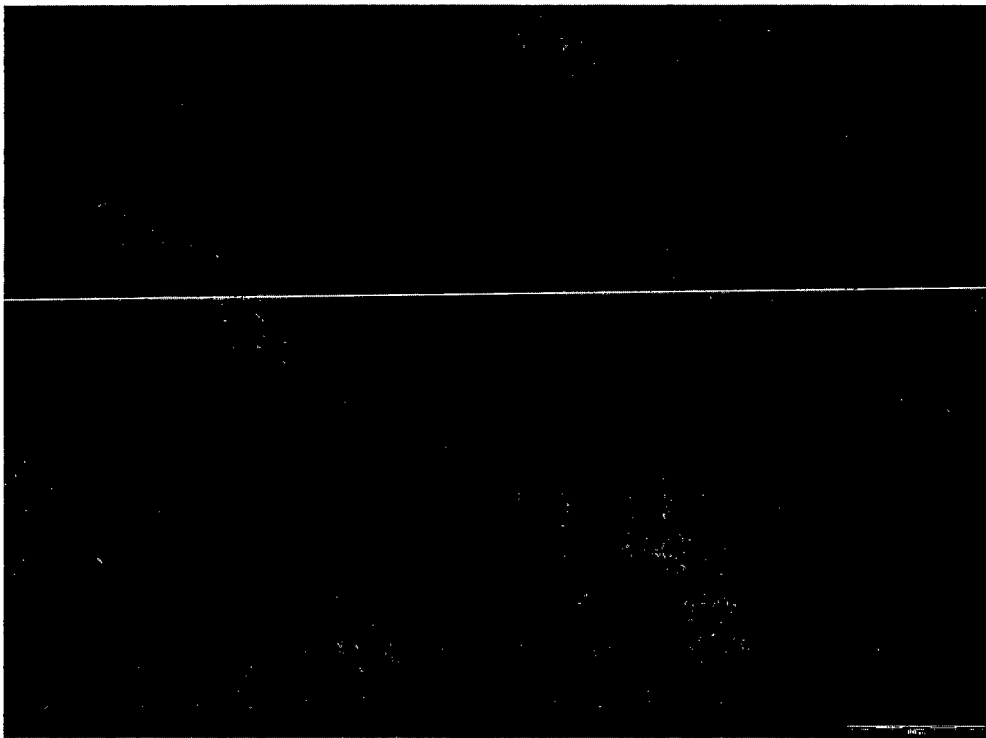
9. Verwendung der wäßrigen Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Beschichtungsmittel oder als Bestandteil von Beschichtungsmitteln.

10. Verwendung der wäßrigen Zubereitungen (WZ) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Beschichtungsmittel oder als Bestandteil von Beschichtungsmitteln in Schichtaufbauten für die Automobilserienlackierung.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2

