



EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
28.07.93 Patentblatt 93/30

Int. Cl.⁵ : **B05D 7/26, C09D 5/02,
C08F 220/18**

Anmeldenummer : **90900099.4**

Anmeldetag : **27.11.89**

Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP89/01434

Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 90/06186 14.06.90 Gazette 90/14

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCHTIGEN ÜBERZUGES,
WASSERVERDÜNNBARE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN, WASSERVERDÜNNBARE
EMULSIONSPOLYMERE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERVERDÜNNBAREN
EMULSIONSPOLYMEREN.**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Priorität : **09.12.88 DE 3841540**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
25.09.91 Patentblatt 91/39

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
28.07.93 Patentblatt 93/30

Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

Entgegenhaltungen :
**EP-A- 332 011
EP-A- 0 005 428
EP-A- 0 287 144
GB-A- 2 034 334
US-A- 4 150 005**

Patentinhaber : **BASF Lacke + Farben AG
Glasuritstrasse 1
W-4400 Münster (DE)**

Erfinder : **WIEDITZ, Stefan
7245 Candlewood Ln.
Sylvania, Ohio 43560 (US)
Erfinder : NIEMANN, Jürgen
Schaffhofstrasse 44
W-8700 Würzburg (DE)
Erfinder : DOBBELSTEIN, Arnold
Emil-Nolde-Weg 95
W-4400 Münster (DE)**

Vertreter : **Münch, Volker, Dr. et al
c/o BASF Lacke + Farben AG Patentabteilung
Glasuritstrasse 1 Postfach 61 23
W-4400 Münster (DE)**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine pigmentierte wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Material ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

Die Erfindung betrifft auch wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, wasserverdünnbare Emulsionspolymere und ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Emulsionspolymeren.

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzügen ist bekannt und wird insbesondere zur Herstellung von Metalleffektlackierungen auf Automobilkarosserien eingesetzt (vgl. z.B. EP-A-89497, DE-A-3 628 124 und EP-A-38 127).

Mit dem in Rede stehenden Verfahren können nur dann Metalleffektlackierungen mit einem guten Metalleffekt hergestellt werden, wenn die eingesetzten wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen so zusammengesetzt sind, daß sie - insbesondere mit Hilfe von automatischen Lackieranlagen - in relativ dünnen, schnell trocknenden Schichten auf das Substrat aufgebracht werden können und nach Durchführung der Verfahrensschritte (3) und (4) die Metallpigmentteilchen in paralleler Ausrichtung zur Substratoberfläche enthalten.

Außerdem müssen die wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen so zusammengesetzt sein, daß die Basisschicht der eingebrannten Metalleffektlackierung am Untergrund gut haftet und die transparente Deckschicht auf der Basisschicht gut haftet. Weiter müssen die wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen so zusammengesetzt sein, daß die eingebrannte Metalleffektlackierung nach Belastung im Schwitzwasserkonstantklima keine Vermattung, Enthaftungsphänomene oder gar Bläschen zeigt.

Schließlich ist es wünschenswert, daß die wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen eine hohe Lagerstabilität zeigen.

In der DE-A-36 28 124 werden wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen offenbart, die als filmbildendes Material ein Gemisch aus einem wasserverdünnbaren Emulsionspolymer und einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz enthalten. Diese

Basisbeschichtungszusammensetzungen erfüllen die oben dargelegten Anforderungen nicht in optimaler Weise.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht darin, für das in Rede stehende Verfahren geeignete wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die die oben dargelegten Anforderungen optimal erfüllen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen gelöst, die ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthalten, das erhältlich ist, indem

(a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile eines Gemisches aus

(a1) 100 bis 60, vorzugsweise 99,5 bis 75 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern und

(a2) 0 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% eines mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender Initiatoren polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1) und (a2) so ausgewählt werden, das in der ersten Stufe ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G1}) von +30 bis +110°C erhalten wird und (b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomergemisches umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines Gemisches aus

(b1) 47 bis 99, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern

(b2) 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1), (b3) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

(b3) 0 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines mindestens eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe tragenden mit (b1), (b2) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

(b4) 0 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines weiteren mit (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1), (b2), (b3) und

(b4) stets 100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3) und (b4) so ausgewählt werden, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomergemisches zu einem polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G2}) von -60 bis +20°C führen würde und wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomergemisch und das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomergemisch in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100 aufweist und die Differenz $T_{G1} - T_{G2}$ 10 bis 170°C beträgt.

In der nicht vorveröffentlichten EP-A-332 011 werden wäßrige Beschichtungszusammensetzungen offenbart, die als Holzlacke verwendbar sind und die ein hydroxylgruppenfreies, über ein zweistufiges Emulsionspolymerisationsverfahren erhältliches, wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthalten. In der US-PS-4,150,005 werden wäßrige Beschichtungszusammensetzungen offenbart, die ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthalten, das erhältlich ist, indem in einer ersten Emulsionspolymerisationsstufe ein stark hydrophiles Polymer mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur hergestellt wird und in dessen Gegenwart in einer zweiten Emulsionspolymerisationsstufe ein hydrophobes Polymer mit einer hohen Glasübergangstemperatur hergestellt wird. Mehrschichtige schützende und/oder dekorative Überzüge der oben beschriebenen Art und die bei der Herstellung dieser Überzüge auftretenden Probleme werden in der US-PS-4,150,005 nicht angesprochen. In der GB-A-2,034,334 werden wäßrige Beschichtungszusammensetzungen beschrieben, die ein wasserverdünnbares, über ein zweistufiges Emulsionspolymerisationsverfahren erhältliches Emulsionspolymer enthalten, das zwingend N-Methylolgruppen aufweisen muß. Der GB-A-2,034,334 bind keine Hinweise darauf zu entnehmen, daß die beiden polymerstufen sich in ihren Glasübergangstemperaturen in der erfindungsgemäßen Art und Weise unterscheiden müssen. Mehrschichtige schützende und/oder dekorative Überzüge der oben beschriebenen Art und die bei der Herstellung dieser Überzüge auftretenden Probleme werden in der GB-A-2,034,334 nicht angesprochen. In der EP-A-287 144 wird ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs der oben beschriebenen Art beschrieben, bei dem wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden, die ein über ein zweistufiges Emulsionspolymerisationsverfahren erhältliches, wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthalten, das in der zweiten Stufe ("Schale") einen sehr hohen Anteil an Säuregruppen aufweist und bei dem sich die erste und zweite Polymerstufe in ihren Glasüber-

gangstemperaturen derart unterscheiden, daß die erste Stufe eine tiefere Glasübergangstemperatur aufweist als die zweite Stufe.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren Emulsionspolymere sind durch eine zweistufige Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium in den bekannten Apparaturen, beispielsweise in einem Rührkessel mit Heiz- und Kühlvorrichtung, herstellbar. Die Zugabe der Monomeren kann in der Weise erfolgen, daß eine Lösung aus dem gesamten Wasser, dem Emulgator und einem Teil des Initiators vorgelegt wird und das Monomer bzw. Monomergemisch und getrennt davon, aber parallel dazu der Rest des Initiators bei der Polymerisationstemperatur langsam zugegeben wird. Es ist jedoch auch möglich, einen Teil des Wassers und des Emulgators vorzulegen und aus dem Rest des Wassers und des Emulgators und aus dem Monomer bzw. Monomergemisch eine Voremulsion herzustellen, die bei der Polymerisationstemperatur langsam zugegeben wird, wobei der Initiator wiederum getrennt zugegeben wird.

Es ist bevorzugt, in der ersten Stufe das Monomer bzw. Monomergemisch in Form einer Voremulsion zuzugeben und in der zweiten Stufe das Monomer bzw. Monomergemisch in Substanz, d.h. ohne Wasser und Emulgator zuzugeben und den Initiator getrennt, aber parallel dazu zuzugeben. Es ist besonders bevorzugt, in der ersten Stufe aus einem Teil (in der Regel etwa 30 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Voremulsion) der in der ersten Stufe einzusetzenden Voremulsion zuerst ein Saatpolymer herzustellen und danach den Rest der in der ersten Stufe einzusetzenden Voremulsion zuzugeben. Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 90°C.

Das Mengenverhältnis zwischen den Monomeren und dem Wasser kann so ausgewählt werden, daß die resultierende Dispersion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% aufweist.

Als Emulgator wird vorzugsweise ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch eingesetzt.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbester von oxethylierten Alkylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 - 5 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl- oder Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylthoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 - 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 - 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wässrigen Dispersionen zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxylierten Alkylphenols

oder Fettalkohols, z.B. ein Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 - 30 Mol Ethenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

Als radikalbildender Initiator wird vorzugsweise eine Peroxidverbindung eingesetzt. Der Initiator ist wasserlöslich oder monomerlöslich. Vorzugsweise wird ein wasserlöslicher Initiator verwendet.

Als Initiatoren eignen sich die üblichen anorganischen Perverbindungen, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammonium- oder Alkalimetallperoxydiphosphat und organische Peroxide, wie z.B. Benzoylperoxid, organische Perester, wie Perisopivalat, zum Teil in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie Natriumdisulfit, Hydrazin, Hydroxylamin und katalytische Mengen Beschleuniger, wie Eisen-, Kobalt-, Cer- und Vanadylsalze eingesetzt, vorzugsweise Alkali- bzw. Ammoniumperoxydisulfate. Es können auch die Redox-Initiatorsysteme, die in der EP-A-107300 offenbart werden, eingesetzt werden.

In der ersten Stufe werden 10 bis 90, vorzugsweise 35 bis 65 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren emulsionspolymerisiert. Das in der ersten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomerengemisch wird so ausgewählt, daß bei völliger Auspolymerisation des in der ersten Stufe eingesetzten Monomers bzw. Monomerengemisches ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G1}) von + 30°C bis + 110°C, vorzugsweise 60 bis 95°C erhalten wird. Da die Glasübergangstemperatur von Emulsionspolymeren nach der Gleichung

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}} ;$$

T_G = Glasübergangstemp. des Copolymers in °K

W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T_{Gn} = Glasübergangstemp. des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

x = Anzahl der verschiedenen Monomeren näherungsweise berechnet werden kann, bereitet es dem Fachmann keine Probleme, das in der ersten Stufe einzusetzende Monomer bzw. Monomerengemisch so auszuwählen, daß bei völliger Auspolymerisation des in der ersten Stufe eingesetzten Monomers bzw. Monomerengemisches ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G1}) von + 30 bis + 110°C, vorzugsweise 60 bis 95°C erhalten wird.

Als Beispiele für Monomere, die in der ersten Stufe eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Acrylate oder Methacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, wie z.B. Me-

thyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl- und Cyclohexylacrylat oder -methacrylat, Acryl- und/oder Methacrylsäure, Acryl- und/oder Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid, Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α , β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat usw.

In der ersten Stufe werden vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Monomere bzw. Gemische aus ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt, die im wesentlichen frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen sind. "Im wesentlichen frei" soll bedeuten, daß es bevorzugt ist, Monomere bzw. Monomerengemische einzusetzen, die frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen sind, daß die eingesetzten Monomere bzw. Monomerengemische aber auch geringe Mengen (z.B. infolge von Verunreinigungen) an Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen enthalten können. Der Gehalt an Hydroxyl- und Carboxylgruppen sollte vorzugsweise höchstens so hoch sein, daß ein aus dem in der ersten Stufe eingesetzten Monomer bzw. Monomerengemisch hergestelltes Polymer eine OH-Zahl von höchstens 5 und eine Säurezahl von höchstens 3 aufweist.

In der ersten Stufe wird besonders bevorzugt ein Gemisch aus

(a1) 100 bis 60, vorzugsweise 99,5 bis 75 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern und

(a2) 0 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% eines mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt.

Als Komponente (a1) können z.B. eingesetzt werden: Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

Als Komponente (a2) können z.B. eingesetzt werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Monomeren.

Nachdem mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomerengemisches umgesetzt worden sind, werden in einer zweiten Stufe 90 bis 10, vorzugsweise 65 bis 35 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch

ungesättigten Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers emulsionspolymerisiert, wobei das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomergemisch so ausgewählt wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw. Monomergemisches zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G2}) von -60 bis +20°C, vorzugsweise -50 bis 0°C führen würde. Diese Auswahl bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, da die Glasübergangstemperaturen von Emulsionspolymeren - wie oben bereits dargelegt - leicht näherungsweise berechnet werden können.

Es ist weiter erfindungswesentlich, daß das in der ersten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomergemisch und das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. Monomergemisch in der Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 50 aufweist und die Differenz $T_{G1} - T_{G2}$ 10 bis 170, vorzugsweise 80 bis 150°C beträgt.

Als Beispiele für Monomere, die in der zweiten Stufe eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Acrylate oder Methacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl- und Cyclohexylacrylat oder -methacrylat, Acryl- und/oder Methacrylsäure, Acryl- und/oder Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid, Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α , β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat usw.

In der zweiten Stufe wird vorzugsweise ein Gemisch aus

(b1) 47 bis 99, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern

(b2) 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1), (b3) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

(b3) 0 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines mindestens eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe tragenden, mit (b1), (b2) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

(b4) 0 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% ei-

nes weiteren mit (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1), (b2), (b3) und (b4) stets 100 Gew. % ergibt.

Als Komponente (b1) können z.B. eingesetzt werden: Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

Als Komponente (b2) können z.B. eingesetzt werden: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α , β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (b2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.

Als Komponente (b3) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.

Als Komponente (b4) können z.B. eingesetzt werden: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Monomeren.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Emulsionspolymer sollte eine zahlenmittlere Molmasse (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000 aufweisen.

Dem Fachmann ist bekannt, wie er die Reaktionsbedingungen während der Emulsionspolymerisation zu wählen hat, damit er Emulsionspolymere erhält, die die oben angegebenen zahlenmittleren Molmassen aufweisen (vgl. z.B. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil 1

von F. Hölscher, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969).

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen neben dem oben beschriebenen Emulsionspolymer noch ein wasserverdünnbares Polyurethanharz als filmbildendes Material enthalten.

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise wasserverdünnbare, Harnstoffgruppen enthaltende Polyurethanharze, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 1000 bis 60.0000, vorzugsweise 1500 bis 50.000 und eine Säurezahl von 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 30 aufweisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenverlängerung von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren mit Polyaminen und/oder Hydrazin herstellbar sind.

Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen präpolymeren kann durch Reaktion von Polyalkoholen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 500, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen bis zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalenzverhältnis von NCO zu OH-Gruppen liegt zwischen 1,5 und 1,0 zu 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 und 1,2 zu 1. Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedrigmolekular und/oder hochmolekular sein und sie können reaktionsträge anionische Gruppen enthalten.

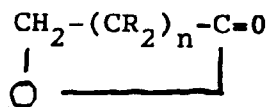
Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedrigmolekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400 und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Vorteilhaft sind die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Rizinusöl oder hydriertes Rizinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten Hydroxylzahl von 30 bis 150 zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyester und/oder Polyethern mit einer Molmasse \bar{M}_n von 400 bis 5000 bestehen. Als hochmolekulare Polyole sind geeignet aliphatische Polyetherdiol der allgemeinen Formel $H-(O-(CHR)_n)_m-OH$ in der R = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist, wobei n = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und m = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Beispiele sind lineare oder verzweigte Polyetherdiol, wie Poly-(oxyethylen)glykole Poly(oxypropylen)glykole und/oder Poly(oxybutylen)glykole. Die ausgewählten Polyetherdiol sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiol sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich \bar{M}_n von 400 bis 3000. Polyesterdiol werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diol können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diol sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diol bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und andere Diol, wie Dimethylcyclohexan. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säure sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimersisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigten Fettsäuren anwesend sein.

Erfindungsgemäß werden auch Polyesterdiol eingesetzt, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und wiederkehrende Polyesteranteil der Formel $-(CO-(CHR)_n-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt nicht 12 pro Lactonring. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprönsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine

Formel dargestellt werden



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben. Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldiakanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Poly lactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ε-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate werden verwendet aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Poly isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Als aromatische Diisocyanate eignen sich Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravioletem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate, wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Als Beispiele für aliphatische Diisocyanate werden Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Die zur Bildung des Präpolymers gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan.

Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So wird eine so große Säurezahl eingebaut, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen, sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu Alkansäuren mit zwei Substituenten am -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Verbindungen sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die α,α-Dimethylolalkansäuren, die durch die Strukturformel $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{COOH}$ gekennzeichnet sind, worin R=Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise, -Diaminoveriersäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure. Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10.

Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40, bezogen auf den Feststoff.

Diese Dihydroxyalkansäure wird vor der Umsetzung mit Isocyanaten vorteilhafterweise mindestens teilweise mit einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion mit den Isocyanaten zu vermeiden.

Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymere können durch gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden.

Beispiele sind in den DE 26 24 442 und DE 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150°C, wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130°C bevorzugt wird. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%. Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktionsteilnehmer in flüssigem Zustand zu halten und eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von organischen Lösemitteln, die keinen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff enthalten, möglich. Verwendbare Lösemittel sind beispielsweise Dimethylformamid, Ester, Ether, wie Diethylen glykol-dimethylether, Ketoester, Ketone, wie Methylethylketon und Aceton, mit Methoxygruppen substituierte Ketone, wie Methoxyhexanon, Glykoetherester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffpyrrolidone, wie N-Methylpyrrolidon, hydrierte Furane, aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. Die Menge an Lösemittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Meistens genügen 0,01 bis 15 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper. Sieden die gegebenenfalls nicht wasserlöslichen Lösemittel niedriger als das Wasser, so können sie nach der Herstellung der harnstoffhaltigen Polyurethan-Dispersion durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert werden. Höhsiedende Lösemittel sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der wäßrigen Polyurethan-Dispersion, um das Zusammenfließen der polymer-Teilchen während der Filmbildung zu erleichtern. Besonders bevorzugt sind als Lösemittel N-Methylpyrrolidon, gegebenenfalls im Gemisch mit Ketonen, wie Methylethylketon.

Die anionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren werden mit einem tertiären Amin mindestens teilwei-

se neutralisiert. Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit aus. Sie reicht auch aus, um das neutralisierte harnstoffgruppenhaltige Polyurethan beständig zu dispergieren. Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Diethylmethylamin, N-Methylmorpholin. Das NCO-Präpolymer wird nach der Neutralisation mit Wasser verdünnt und ergibt dann eine feinteilige Dispersion. Kurz danach werden die noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Di- und/oder Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen als Kettenverlängerer umgesetzt. Diese Reaktion führt zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die Konkurrenzreaktion zwischen Amin und Wasser mit dem Isocyanat muß, um optimale Eigenschaften zu erhalten, gut abgestimmt (Zeit, Temperatur, Konzentration) und für eine reproduzierbare Produktion gut überwacht werden. Als Kettenverlängerer werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des polymeren Endproduktes in Wasser erhöhen. Bevorzugt werden Hydrazin und organische Diamine, weil sie in der Regel die höchste Molmasse aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das Verhältnis der Aminogruppen zu den Isocyanatgruppen zweckentsprechend gewählt wird. Die Menge des Kettenverlängerers wird von seiner Funktionalität, vom NCO-Gehalt des Präpolymeren und von der Dauer der Reaktion bestimmt. Das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Präpolymeren sollte in der Regel geringer als 2 : 1 und vorzugsweise im Bereich von 1,0 : 1 bis 1,75 : 1 liegen. Die Anwesenheit von überschüssigem aktiven Wasserstoff, insbesondere in Form von primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht niedriger Molmasse führen.

Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethyldiamin-1,6, Trimethylhexamethyldiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Die Kettenverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem Polyamin erfolgen, das mindestens drei Aminogruppen mit einem reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ kann in einer sol-

chen Menge eingesetzt werden, daß nach der Verlängerung des Polymers nicht umgesetzte Aminstickstoffatome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorliegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Bevorzugte Polyamine sind die Alkyl- oder Cycloalkyltriamine, wie Diethylentriamin. Um ein Gelieren bei der Kettenverlängerung zu verhindern, können auch kleine Anteil von Monoaminen, wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserverdünnbaren Polyurethanharze und deren Herstellung werden auch in der EP-A-89497 und US-PS 4,719,132 beschrieben.

Das in den bevorzugten wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen als filmbildende Material enthaltene Gemisch aus Emulsionspolymer und Polyurethanharz besteht aus 95 bis 40 Gew.-% Emulsionspolymer und 5 bis 60 Gew.-% Polyurethanharz, wobei sich die Mengenanteile jeweils auf den Festkörperanteil beziehen und ihre Summe stets 100 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten neben dem Emulsionspolymer bzw. dem Gemisch aus Emulsionspolymer und Polyurethanharz vorteilhafterweise noch weitere verträgliche wasserverdünnbare Kunstharze, wie z.B. Aminoplastharze, Polyester und Polyether, die im allgemeinen als Anreibe- harze für die Pigmente dienen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise 5 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 16 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Basisbeschichtungszusammensetzungen, eines wasserverdünnbaren Aminoplastharzes, vorzugsweise Melaminharz und 5 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, eines wasserverdünnbaren Polyethers (z.B. Polypropylen-glykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 900).

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., farbgebende Pigmente auf organischer Basis sowie übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen ...) und nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie in der EP-A-38 127 offenbart sind und/oder übliche rheologische anorganische oder organische Additive zugesetzt werden. So wirken als Verdicker beispielsweise wasserlösliche

Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Besonders bevorzugt werden carboxylgruppenhaltige Polyacrylat-Copolymere mit einer Säurezahl von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500.

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Beschichtungszusammensetzungen. Für Metallclacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können zusätzlich übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Ammoniak, Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

Mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen wird die eingangs erläuterte Aufgabenstellung gelöst.

Mit den erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch ohne Überlackierung mit einer transparenten Deckbeschichtungszusammensetzung qualitativ hochwertige Überzüge hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

A. Herstellung der Emulsionspolymere

Emulsionspolymerdispersion 1

In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermometer werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsulfates des Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 720 g deionisiertem Wasser, 24 g Emulgator 1, 10,8 g Acrylamid, 864 g Methylmethacrylat und 216 g n-Butylme-

thacrylat eine Emulsion hergestellt. 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann werden 28 Gew.-% einer Lösung von 3,1 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) in 188 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der Ammoniumperoxodisulfatlösung werden die restlichen 70 Gew.-% der Emulsion zusammen mit den restlichen 72 Gew.-% der Ammoniumperoxodisulfatlösung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur bei 85°C gehalten wird. Danach wird auf 82°C abgekühlt und innerhalb von 2 Stunden werden eine Mischung aus 842 g n-Butylacrylat, 108 g Hydroxypropylmethacrylat, 43 g Methylmethacrylat, 43,2 g Methacrylsäure, 32,4 g Acrylamid und 5,4 g Eikosa(ethylenglykol)nonylphenylether (Antarox® CO 850 der GAF Corp., Emulgator 2) sowie 343 g deionisiertes Wasser zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 85°C gehalten. Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein Gewebe mit 30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,4, einer Säurezahl von 13 und einer OH-Zahl von 20.

Emulsionspolymerdispersion 2

In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermometer werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer 40 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 720 g deionisiertem Wasser, 24 g Emulgator 1, 10,8 g Acrylamid, 518 g Methylmethacrylat, 292 g n-Butylmethacrylat und 205 g Styrol eine Emulsion hergestellt. 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann wird eine Lösung von 0,9 g Ammoniumperoxodisulfat APS in 55 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 80 und 85°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der obengenannten APS-Lösung werden eine Lösung von 2,2 g APS in 480 g Wasser innerhalb von 3 Stunden und die restlichen 70 Gew.-% der obengenannten Emulsion innerhalb von einer Stunde zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur bei 80°C gehalten wird. Nach Beendigung der Zugabe der Emulsion wird auf 77°C abgekühlt und innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 745 g n-Butylacrylat, 119 g Methylmethacrylat, 108 g Hydroxypropylmethacrylat, 54 g Styrol, 42,7 g Ethylhexylacrylat, 42,7 g Methacrylsäure, 21,6 g Acrylamid und

2,2 g Emulgator 2 zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 80°C gehalten.

Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein Gewebe mit 30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%, einen pH-Wert von 3,8, einer Säurezahl von 13 und einer OH-Zahl von 19.

Emulsionspolymerdispersion 3

In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermometer werden 1109 g deionisiertes Wasser und 10 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 748,2 g deionisiertem Wasser, 20,3 g Emulgator 1, 9,0 g Acrylamid, 718,1 g Methylmethacrylat und 179,5 g n-Butylmethacrylat eine Emulsion hergestellt. 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann werden 10 Gew.-% einer Lösung von 7,2 g Ammoniumperoxodisulfat in 305 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der Ammoniumperoxodisulfatlösung werden die restlichen 70 Gew.-% der Emulsion zusammen mit den restlichen 90 Gew.-% der Ammoniumperoxodisulfatlösung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur bei 82°C gehalten wird. Danach wird innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 700 g n-Butylacrylat, 89,8 g Hydroxypropylmethacrylat, 35,9 g Methylmethacrylat, 35,9 g Methacrylsäure, 26,9 g Acrylamid und 4,5 g Eikosa(ethylenglykol)nonylphenylether (Antarox® CO 850 der GAF Corp., Emulgator 2) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 82°C gehalten. Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein Gewebe mit 30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%, einem pH-Wert von 2,5, einer Säurezahl von 14 und einer OH-Zahl von 20.

Emulsionspolymerdispersion 4

In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermometer werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 477 g

deionisiertem Wasser, 66,7 g Emulgator 1, 10,8 g Acrylamid, 864 g Methylmethacrylat und 216 g n-Butylmethacrylat eine Emulsion hergestellt. 30 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann werden 3,6 Gew.-% einer Lösung von 8,6 g Ammoniumperoxodisulfat in 183 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der Ammoniumperoxodisulfatlösung werden die restlichen 70 Gew.-% der Emulsion zusammen mit den restlichen 96,4 Gew.-% der Ammoniumperoxodisulfatlösung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur bei 82°C gehalten wird. Danach wird innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 842 g n-Butylacrylat, 108 g Hydroxypropylmethacrylat, 43,2 g Methylmethacrylat, 43,2 g Acrylamidomethylpropansulfonsäure, 32,4 g Acrylamid, 66,7 g Emulgator 1 und 5,4 g Eikosa(ethylenglykol)nonylphenylether (Antarox® CO 850 der GAF Corp., Emulgator 2) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 82°C gehalten. Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein Gewebe mit 30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 46 Gew.-%, einem pH-Wert von 2,5, einer Säurezahl von 6 und einer OH-Zahl von 19.

Emulsionspolymerdispersion 5

In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulaufgefäß, Tropftrichter und Thermometer werden 1344 g deionisiertes Wasser und 12 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des Penta(ethylenglykol)nonylphenylethersulfats (Fenopon® EP 110 der GAF Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 82°C aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird aus 720 g deionisiertem Wasser, 24 g Emulgator 1, 43,2 g Acrylamid, 907 g Methylmethacrylat und 216 g n-Butylmethacrylat, 842 g n-Butylacrylat, 108 g Hydroxypropylmethacrylat, 43,2 g Methacrylsäure und 5,4 g Emulgator 2 eine Emulsion hergestellt. 10 Gew.-% dieser Emulsion werden zur Vorlage gegeben. Dann wird eine Lösung von 0,87 g Ammoniumperoxodisulfat in 53 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 82 und 88°C gehalten. 15 Minuten nach Beendigung der Zugabe der APS-Lösung werden die restlichen 90 Gew.-% der Emulsion innerhalb von 3 Stunden und eine Lösung von 2,23 g APS in 478 g deionisiertem Wasser innerhalb von 3,5 Stunden zugegeben, wobei die Temperatur bei 82°C gehalten wird.

Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch für 1,5 Stunden bei 82°C gehalten. Danach wird abgekühlt und die Dispersion über ein

Gewebe mit 30 µm Maschenweite gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 45 Gew.-%, einem pH-Wert von 5,8, einer Säurezahl von 13 und einer OH-Zahl von 20.

B Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze

Polyurethanharzdispersion 1

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und Ethylenglykol hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl von 196 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C werden eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Zu der erhaltenen Dispersion werden unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g einer 15 %igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher 4.

Polyurethanharzdispersion 2

830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135 und einer Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlung auf 60°C werden eine Lösung von 67 g Dimethylpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 2400 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion. Zu dieser Dispersion werden unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 80 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Ethylendiamin zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

C Herstellung von Basisbeschichtungszusammensetzungen

18,2 g Butylglykol, 3,7 g eines handelsüblichen Melamin-Formaldehydharzes (Cymel® 301), 3,1 g Polypropylenglykol (mittleres Molekulargewicht =

400) und 7,2 g einer Aluminiumbronze gemäß DE-OS-36 36 183 (Aluminiumgehalt: 60 Gew.-%) werden mit einem Schnellrührer 15 Minuten bei 300-500 U/min. gerührt. Es wird eine Mischung 1 erhalten.
27,2 g Emulsionspolymerdispersion 1, 2, 3 oder 4 werden mit 11,6 g Polyurethanharzdispersion 1 und 19,6 g deionisiertem Wasser gemischt. Die Mischung wird mit einer 5 %igen wäßrigen Dimethylethanolaminlösung auf einen pH-Wert von 7,7 eingestellt und mit 9,4 g einer 3,5 %igen Lösung eines handelsüblichen Polyacrylsäureverdickers (Viscalex®HV 30 der Allied Colloids, pH-Wert: 8,0) versetzt. Es wird die Mischung 2 erhalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Basislacke werden die Mischungen 1 und 2 30 Minuten bei 800-1000 U/min. gemischt und danach mit einer 5 %igen wäßrigen Dimethylethanolaminlösung auf einen pH-Wert von 7,7 eingestellt. Anschließend wird die Viskosität durch Zugabe von deionisiertem Wasser auf eine Auslaufzeit von 25 sec. im DIN 4-Becher eingestellt. Es werden die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen BB1, BB2, BB3 und BB4 erhalten.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung BB5 wird erhalten, indem in die Mischung 2 36,2 g der Emulsionspolymerdispersion 1 eingearbeitet werden. BB5 enthält keine Polyurethanharzdispersion.

Die so erhaltenen Basisbeschichtungszusammensetzungen zeigen ausgezeichnete Lagerstabilitäten.

Die Basisbeschichtungszusammensetzungen werden nach gut bekannten Methoden auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132) gespritzt, nach einer Abluftzeit von 10 Minuten mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert und 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Die so erhaltene Metalleffektackierungen zeigen einen guten Metalleffekt, gute Haftung zum Füller, gute Haftung zwischen Basislack und Decklack, guten Glanz und gute Beständigkeit im Schwitzwasserkonstantklima nach DIN 50 017. BB1, BB2, BB3 und BB4 zeigen einen besseren Metalleffekt als BB5.

Ein Teil der lackierten Bleche wird nochmals mit den Basisbeschichtungszusammensetzungen BB1, BB2, BB3, BB4 und BB5 beschichtet und mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert. Die so erhaltenen Lackierungen werden 40 Minuten bei 80°C eingebrannt. Die bei 80°C eingebrannten Lackierungen haften ausgezeichnet auf den bei 140°C eingebrannten Lackierungen.

Vergleichsbeispiel

Eine gemäß obiger Beschreibung unter Verwendung der Emulsionspolymerdispersion 5 hergestellte Basisbeschichtungszusammensetzung zeigt eine unzureichende Lagerstabilität.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine pigmentierte wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Material ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragten Zusammensetzung ein Polymer film gebildet wird

(3) auf der so erhaltenen Basissschicht eine geeignete transparentte Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basissschicht zusammen mit der Decksschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthält, das erhältlich ist, indem

(a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile eines Gemisches aus

(a1) 100 bis 60 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern und

(a2) 0 bis 40 Gew.-% eines mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender Initiatoren polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1) und (a2) so ausgewählt werden, daß in der ersten Stufe ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G1}) von +30 bis +110°C erhalten wird und

(b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomergemisches umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines Gemisches aus

(b1) 47 bis 99 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern

(b2) 1 bis 20 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1), (b3) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

(b3) 0 bis 8 Gew.-% eines mindestens eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe tragenden mit (b1), (b2) und (b4) copolymer-

- risierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
 (b4) 0 bis 25 Gew.-% eines weiteren mit
 (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren
 Monomeren oder eines Gemisches aus
 solchen Monomeren
 5
- in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen
 Polymers polymerisiert werden, wobei die Summe
 der Gewichtsanteile von (b1), (b2), (b3) und
 (b4) stets 100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3)
 und (b4) so ausgewählt werden, daß eine alleinige
 Polymerisation des in der zweiten Stufe
 eingesetzten Monomerengemisches zu einem Polymer
 mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G2}) von -60 bis +20°C
 führen würde und wobei die Reaktionsbedingungen so
 gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer
 eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000
 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte
 ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch
 und das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomerengemisch
 in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene
 Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100
 aufweist und die Differenz $T_{G1} - T_{G2}$ 10 bis 170°C beträgt
 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Basisbeschichtungszusammensetzung ein Metallpigment,
 vorzugsweise Aluminiumpigment, enthält.
 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß 99,5 bis 75 Gew.-% der Komponente (a1) und/oder 0,5 bis 25
 Gew.-% der Komponente (a2) und/oder 75 bis 90 Gew.-% der
 Komponente (b1) und/oder 5 bis 15 Gew.-% der Komponente
 (b2) und/oder 2 bis 6 Gew.-% der Komponente (b3) und/oder
 2 bis 15 Gew.-% der Komponente (b4) polymerisiert werden.
 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
 gekennzeichnet, daß das filmbildende Material aus 95 bis 40
 Gew.-% des Emulsionspolymeren und 5 bis 60 Gew.-% eines
 wasserverdünnbaren Polyurethanharzes besteht, wobei sich
 die Mengenanteile jeweils auf den Festkörperanteil beziehen
 und ihre Summe stets 100 Gew.-% beträgt.
 25
5. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen,
 dadurch gekennzeichnet, daß sie als filmbildendes Material
 ein wasserverdünnbares Emulsionspolymer enthalten, das
 erhältlich ist, indem
 (a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsanteile eines
 Gemisches aus
 30
- (a1) 100 bis 60 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder
 aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder
 eines Gemisches aus solchen Estern und
 (a2) 0 bis 40 Gew.-% eines mit (a1) copolymerisierbaren
 Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
 in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer
 Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender
 Initiatoren polymerisiert werden, wobei die Summe der
 Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt
 und (a1) und (a2) so ausgewählt werden, daß in der ersten
 Stufe ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur
 (T_{G1}) von +30 bis +110°C erhalten wird und
 (b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe
 eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw.
 Monomerengemisches umgesetzt worden sind, in einer zweiten
 Stufe 90 bis 10 Gewichtsanteile eines Gemisches aus
 (b1) 47 bis 99 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder
 aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure
 oder eines Gemisches aus solchen Estern
 (b2) 1 bis 20 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe
 tragenden mit (b1), (b3) und (b4) copolymerisierbaren
 Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
 (b3) 0 bis 8 Gew.-% eines mindestens eine Carboxyl- oder
 Sulfonsäuregruppe tragenden mit (b1), (b2) und (b4)
 copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus
 solchen Monomeren und
 (b4) 0 bis 25 Gew.-% eines weiteren mit (b1), (b2) und
 (b3) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches
 aus solchen Monomeren
 in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers
 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile
 von (b1), (b2), (b3) und (b4) stets 100 Gew.-% ergibt und
 (b1), (b2), (b3) und (b4) so ausgewählt werden, daß eine
 alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe
 eingesetzten Monomerengemisches zu einem Polymer mit
 einer Glasübergangstemperatur (T_{G2}) von -60 bis +20°C
 führen würde und wobei die Reaktionsbedingungen so
 gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer
 eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000
 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte
 ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch
 und das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomerengemisch
 in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene
 Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2

- (b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomerengemisches umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines Gemisches aus
- (b1) 47 bis 99 Gew.-% eines cycloaliphatischen oder aliphatischen Esters der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern
 - (b2) 1 bis 20 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden mit (b1), (b3) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
 - (b3) 0 bis 8 Gew.-% eines mindestens eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe tragenden mit (b1), (b2) und (b4) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
 - (b4) 0 bis 25 Gew.-% eines weiteren mit (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbaren Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
- in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1), (b2), (b3) und (b4) stets 100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3) und (b4) so ausgewählt werden, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomerengemisches zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G2}) von -60 bis +20°C führen würde und wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch und das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomerengemisch in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100 aufweist und die Differenz $T_{G1} - T_{G2}$ 10 bis 170°C beträgt
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß 99,5 bis 75 Gew.-% der Komponente (a1) und/oder 0,5 bis 25 Gew.-% der Komponente (a2) und/oder 75 bis 90 Gew.-% der Komponente (b1) und/oder 5 bis 15 Gew.-% der Komponente (b2) und/oder 2 bis 6 Gew.-% der Komponente (b3) und/oder 2 bis 15 Gew.-% der Komponente (b4) polymerisiert werden.
- tive and/or decorative coating on a substrate surface, in which process
- (1) a pigmented aqueous coating composition which comprises as the film-former a water-thinnable emulsion polymer, is applied to the substrate surface as basecoat composition
 - (2) a polymeric film is formed from the composition applied in stage (1)
 - (3) a suitable clear topcoat composition is applied to the basecoat obtained in this manner and subsequently
 - (4) the basecoat and the topcoat are baked together, characterised in that the basecoat composition comprises a water-thinnable emulsion polymer, which polymer can be obtained
- (a) by polymerising in a first stage 10 to 90 parts by weight of a mixture of
- (a1) 100 to 60 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid, or a mixture of such esters, and
 - (a2) 0 to 40 % by weight of a monomer which is copolymerisable with (a1), or a mixture of such monomers
- in aqueous phase in the presence of one or more emulsifiers and one or more radical-forming initiators, the total of the weight percentages of (a1) and (a2) always being 100 % by weight and (a1) and (a2) being chosen such that the first stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G1}) of + 30 to + 110°C, and
- (b) by polymerising in a second stage 90 to 10 parts by weight of a mixture of
- (b1) 47 to 99 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid, or a mixture of such esters
 - (b2) 1 to 20 % by weight of a monomer which carries at least one hydroxyl group and is copolymerisable with (b1), (b3) and (b4), or a mixture of such monomers
 - (b3) 0 to 8 % by weight of a monomer which carries at least one carboxyl or sulphonyl group and is copolymerisable with (b1), (b2) and (b4), or a mixture of such monomers, and
 - (b4) 0 to 25 % by weight of a further monomer which is copolymerisable with (b1), (b2) and (b3), or a mixture of such monomers
- after at least 80% by weight of the monomer or the mixture of monomers used in the first stage has reacted, in the presence of the polymer obtained in the first stage, the total of the weight percentages of (b1), (b2), (b3) and (b4) always being 100 % by weight and (b1), (b2), (b3) and (b4) being chosen such that an ex-

Claims

1. Process for the preparation of a multicoat protec-

- clusive polymerisation of the mixture of monomer used in the second stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G2}) of - 60 to + 20°C, the reaction conditions being chosen such that the resultant emulsion polymer has a number average molecular mass of 200,000 to 2,000,000, and the nature and amount of the ethylenically unsaturated monomer or the mixture of monomers used in the first stage and the mixture of monomers used in the second stage are chosen such that the resultant emulsion polymer has a hydroxyl value of 2 to 100 and the difference $T_{G1} - T_{G2}$ is 10 to 170°C.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the basecoat composition comprises a metallic pigment, preferably an aluminium pigment.
 3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that 99.5 to 75 % by weight of component (a1) and/or 0.5 to 25 % by weight of component (a2) and/or 75 to 90 % by weight of component (b1) and/or 5 to 15 % by weight of component (b2) and/or 2 to 6 % by weight of component (b3) and/or 2 to 15 % by weight of component (b4) are polymerised.
 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the film-former consists of 95 to 40% by weight of the emulsion polymer and 5 to 60% by weight of a water-thinnable polyurethane resin, the weight percentages in each case referring to the solids content and their sum being always 100% by weight.
 5. Water-thinnable coating compositions characterised in that they contain as the film-former a water-thinnable emulsion polymer which can be obtained
 - (a) by polymerising in a first stage 10 to 90 parts by weight of a mixture which consists of
 - (a1) 100 to 60 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid or a mixture of such esters, and
 - (a2) 0 to 40 % by weight of a monomer which is copolymerisable with (a1) or a mixture of such monomers, in aqueous phase in the presence of one or more emulsifiers and one or more radical-forming initiators, the total of the weight percentages of (a1) and (a2) always being 100 % by weight and (a1) and (a2) being chosen such that the first stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G1}) of +30 to +110°C, and
 - (b) by polymerising in a second stage 90 to 10 parts by weight of a mixture of
 - (b1) 47 to 99 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid or a mixture of such esters
 - (b2) 1 to 20 % by weight of a monomer which carries at least one hydroxyl group and is copolymerisable with (b1), (b3) and (b4), or a mixture of such monomers
 - (b3) 0 to 8 % by weight of a monomer which carries at least one carboxyl or sulphonic acid group and is copolymerisable with (b1), (b2) and (b4), or a mixture of such monomers, and
 - (b4) 0 to 25 % by weight of a further monomer which is copolymerisable with (b1), (b2) and (b3), or a mixture of such monomers after at least 80 % by weight of the ethylenically unsaturated monomer or the mixture of monomers used in the first stage has reacted, in the presence of the polymer obtained in the first stage, the total of the weight percentages of (b1), (b2), (b3) and (b4) always being 100 % by weight and (b1), (b2), (b3) and (b4) being chosen such that an exclusive polymerisation of the mixture of monomers used in the second stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G2}) of - 60 to + 20°C, the reaction conditions being chosen such that the resultant emulsion polymer has a number average molecular mass of 200,000 to 2,000,000, and the nature and amount of the ethylenically unsaturated monomer or the mixture of monomers used in the first stage and the nature and amount of the mixture of monomers used in the second stage are chosen such that the resultant emulsion polymer has a hydroxyl value of 2 to 100 and the difference $T_{G1} - T_{G2}$ is 10 to 170°C.
 6. Coatings compositions according to Claim 5, characterised in that they contain a metallic pigment, preferably an aluminium pigment.
 7. Coating compositions according to Claim 5 or 6, characterised in that 99.5 to 75 % by weight of component (a1) and/or 0.5 to 25 % by weight of component (a2) and/or 75 to 90 % by weight of component (b1) and/or 5 to 15 % by weight of component (b2) and/or 2 to 6 % by weight of component (b3) and/or 2 to 15 % by weight of component (b4) are polymerised.
 8. Water-thinnable emulsion polymers, characterised in that they can be obtained
 - (a) by polymerising in a first stage 10 to 90 parts by weight of a mixture of

- (a1) 100 to 60 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid, or a mixture of such esters and (a2) 0 to 40 % by weight of a monomer which is copolymerisable with (a1), or a mixture of such monomers, in aqueous phase in the presence of one or more emulsifiers and one or more radical-forming initiators, the total of the weight percentages of (a1) and (a2) always being 100 % by weight and (a1) and (a2) being chosen such that the first stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G1}) of + 30 to + 110°C, and
- (b) by polymerising in a second stage 90 to 10 parts by weight of a mixture of
- (b1) 47 to 99 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid, or a mixture of such esters
- (b2) 1 to 20 % by weight of a monomer which carries at least one hydroxyl group and is copolymerisable with (b1), (b3) and (b4), or a mixture of such monomers
- (b3) 0 to 8 % by weight of a monomer which carries at least one carboxyl or sulphonyl group and is copolymerisable with (b1), (b2) and (b4), or a mixture of such monomers, and
- (b4) 0 to 25 % by weight of a further monomer which is copolymerisable with (b1), (b2) and (b3), or a mixture of such monomers, after at least 80% by weight of the ethylenically unsaturated monomer or the mixture of monomers used in the first stage has reacted, in the presence of the polymer obtained in the first stage, the total of the weight percentages of (b1), (b2), (b3) and (b4) always being 100 % by weight and (b1), (b2), (b3) and (b4) being chosen such that an exclusive polymerisation of the mixture of monomers used in the second stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G2}) of - 60 to + 20°C, the reaction conditions being chosen such that the resultant emulsion polymer has a number average molecular mass of 200,000 to 2,000,000, and the nature and amount of the ethylenically unsaturated monomer or the mixture of monomers used in the first stage and the nature and amount of the mixture of monomers used in the second stage are chosen such that the resultant emulsion polymer has a hydroxyl value of 2 to 100 and the difference $T_{G1} - T_{G2}$ is 10 to 170°C.
9. Emulsion polymers according to Claim 8, characterised in that 99.5 to 75 % by weight of compo-

nent (a1) and/or 0.5 to 25 % by weight of component (a2) and/or 75 to 90 % by weight of component (b1) and/or 5 to 15 % by weight of component (b2) and/or 2 to 6 % by weight of component (b3) and/or 2 to 15 % by weight of component (b4) are polymerised.

10. Process for the preparation of water-thinnable emulsion polymers characterised in that

(a) in a first stage 10 to 90 parts by weight of a mixture which consists of

(a1) 100 to 60 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid or a mixture of such esters, and (a2) 0 to 40 % by weight of a monomer which is copolymerisable with (a1) or a mixture of such monomers,

in aqueous phase in the presence of one or more emulsifiers and one or more radical-forming initiators, the sum of the parts by weight of (a1) and (a2) always being 100 % by weight and (a1) and (a2) being chosen such that the first stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G1}) of +30 to +110°C, and

(b) by polymerising in a second stage 90 to 10 parts by weight of

(b1) 47 to 99 % by weight of a cycloaliphatic or aliphatic ester of methacrylic acid or acrylic acid or a mixture of such esters (b2) 1 to 20 % by weight of a monomer which carries at least one hydroxyl group and is copolymerisable with (b1), (b3) and (b4), or a mixture of such monomers (b3) 0 to 8 % by weight of a monomer which carries at least one carboxyl or sulphonic acid group and is copolymerisable with (b1), (b2) and (b4), or a mixture of such monomers, and

(b4) 0 to 25 % by weight of a further monomer which is copolymerisable with (b1), (b2) and (b3), or a mixture of such monomers,

after at least 80 % by weight of the monomer or the mixture of monomers used in the first stage has reacted, in the presence of the polymer obtained in the first stage, the sum of the parts by weight of (b1), (b2), (b3) and (b4) always being 100 % by weight and (b1), (b2), (b3) and (b4) being chosen such that an exclusive polymerisation of the mixture of monomers used in the second stage gives rise to a polymer having a glass transition temperature (T_{G2}) of -60 to +20°C, the reaction conditions being chosen such that the resultant emulsion polymer has a number average molecular mass of 200,000 to 2,000,000, and the nature and amount of the ethylenically unsaturated monomer or the mixture of monomers used in

the first stage and the nature and amount of the mixture of monomers used in the second stage are chosen such that the resultant emulsion polymer has a hydroxyl value of 2 to 100 and the difference $T_{G1} - T_{G2}$ is 10 to 170°C.

11. Process according to Claim 10 characterised in that 99.5 to 75 % by weight of component (a1) and/or 0.5 to 25 % by weight of component (a2) and/or 75 to 90 % by weight of component (b1) and/or 5 to 15 % by weight of component (b2) and/or 2 to 6 % by weight of component (b3) and/or 2 to 15 % by weight of component (b4) are polymerised.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un revêtement à plusieurs couches, protecteur et/ou décoratif, sur une surface de substrat, suivant lequel :

(1) on applique, sur la surface de substrat, comme composition de revêtement de base, une composition de revêtement aqueuse, pigmentée, qui contient, comme matière filmogène, un polymère en émulsion diluable dans l'eau ;

(2) à partir de la composition appliquée à l'étape (1), on forme un film de polymère ;

(3) sur la couche de base ainsi obtenue, on applique une composition de couche de revêtement transparente, appropriée, puis

(4) on soumet la couche de base à une cuisson conjointement avec la couche de recouvrement,

caractérisé par le fait que la composition de revêtement de base contient un polymère en émulsion diluable dans l'eau, qui peut être obtenu

(a) en polymérisant, dans une première étape, 10 à 90 parties en poids d'un mélange de

(a1) 100 à 60% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ; et

(a2) 0 à 40% en poids d'un monomère copolymérisable avec (a1) ou d'un mélange de tels monomères, en phase aqueuse, en présence d'un ou plusieurs émulsifiants et d'un ou plusieurs initiateurs formant des radicaux libres, la somme des parties en poids de (a1) et (a2) donnant toujours 100% en poids, et (a1) et (a2) étant choisis de telle sorte que, dans la première étape, il soit obtenu un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G1}) de +30 à +110°C ; et

(b) après qu'au moins 80% en poids du monomère ou mélange de monomères à insatura-

tion éthylénique, utilisé dans la première étape, aient réagi, en polymérisant, dans une deuxième étape, 90 à 10 parties en poids d'un mélange de

(b1) 47 à 99% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ;

(b2) 1 à 20% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b3) et (b4), portant au moins un groupe hydroxyle, ou d'un mélange de tels monomères ;

(b3) 0 à 8% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b4), portant au moins un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique, ou d'un mélange de tels monomères ; et

(b4) 0 à 25% en poids d'un autre monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b3), ou d'un mélange de tels monomères,

en présence du polymère obtenu dans la première étape, la somme des parties en poids de (b1), (b2), (b3) et (b4) donnant toujours 100% en poids, et (b1), (b2), (b3) et (b4) étant choisis de telle sorte qu'une polymérisation exclusive du mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape conduirait à un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G2}) de -60 à +20°C, et les conditions de réaction étant choisies de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 000 à 2 000 000, et le monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape, et le mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape étant choisis dans leur type et dans leur quantité, de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente un indice d'hydroxyle de 2 à 100 et que la différence $T_{G1} - T_{G2}$ s'élève à 10 à 170°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la composition de revêtement de base contient un pigment métallique, de préférence, un pigment d'aluminium.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que 99,5 à 75% en poids du composant (a1) et/ou 0,5 à 25% en poids du composant (a2) et/ou 75 à 90% en poids du composant (b1) et/ou 5 à 15% en poids du composant (b2) et/ou 2 à 6% en poids du composant (b3) et/ou 2 à 15% en poids du composant (b4) sont polymérisés.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la matière filmogène se

compose de 95 à 40% en poids du polymère en émulsion et de 5 à 60% en poids d'une résine de polyuréthane diluable dans l'eau, les parties en poids se rapportant à chaque fois à la fraction de matières solides et leur somme s'élevant toujours à 100% en poids.

5. Compositions de revêtement diluables dans l'eau, caractérisées par le fait qu'elles contiennent, comme matière filmogène, un polymère en émulsion diluable dans l'eau, qui peut être obtenu

(a) en polymérisant, dans une première étape, 10 à 90 parties en poids d'un mélange de

(a1) 100 à 60% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ; et

(a2) 0 à 40% en poids d'un monomère copolymérisable avec (a1) ou d'un mélange de tels monomères,

en phase aqueuse, en présence d'un ou plusieurs émulsifiants et d'un ou plusieurs initiateurs formant des radicaux libres, la somme des parties en poids de (a1) et (a2) donnant toujours 100% en poids, et (a1) et (a2) étant choisis de telle sorte que, dans la première étape, il soit obtenu un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G1}) de +30 à +110°C ; et

(b) après qu'au moins 80% en poids du monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape, aient réagi, en polymérisant, dans une deuxième étape, 90 à 10 parties en poids d'un mélange de

(b1) 47 à 99% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ;

(b2) 1 à 20 % en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b3) et (b4), portant au moins un groupe hydroxyle, ou d'un mélange de tels monomères ;

(b3) 0 à 8% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b4), portant au moins un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique, ou d'un mélange de tels monomères ; et

(b4) 0 à 25% en poids d'un autre monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b3), ou d'un mélange de tels monomères,

en présence du polymère obtenu dans la première étape, la somme des parties en poids de (b1), (b2), (b3) et (b4) donnant toujours 100% en poids, et (b1), (b2), (b3) et (b4) étant choisis de telle sorte qu'une polymérisation exclusive du mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape conduirait à un poly-

mère présentant une température de transition vitreuse (T_{G2}) de -60 à +20°C, et les conditions de réaction étant choisies de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 000 à 2 000 000, et le monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape et le mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape, étant choisis dans leur type et dans leur quantité, de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente un indice d'hydroxyle de 2 à 100 et que la différence $T_{G1} - T_{G2}$ s'élève à 10 à 170°C.

6. Compositions de revêtement selon la revendication 5, caractérisées par le fait qu'elles contiennent un pigment métallique, de préférence, un pigment d'aluminium.

7. Compositions de revêtement selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisées par le fait que 99,5 à 75% en poids du composant (a1) et/ou 0,5 à 25% en poids du composant (a2) et/ou 75 à 90% en poids du composant (b1) et/ou 5 à 15% en poids du composant (b2) et/ou 2 à 6% en poids du composant (b3) et/ou 2 à 15% en poids du composant (b4) sont polymérisés.

8. Polymères en émulsions, diluables dans l'eau, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus :

(a) en polymérisant, dans une première étape, 10 à 90 parties en poids d'un mélange de

(a1) 100 à 60% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ; et

(a2) 0 à 40% en poids d'un monomère copolymérisable avec (a1) ou d'un mélange de tels monomères,

en phase aqueuse, en présence d'un ou plusieurs émulsifiants et d'un ou plusieurs initiateurs formant des radicaux libres, la somme des parties en poids de (a1) et (a2) donnant toujours 100% en poids, et (a1) et (a2) étant choisis de telle sorte que, dans la première étape, il soit obtenu un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G1}) de +30 à +110°C ; et

(b) après qu'au moins 80% en poids du monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape, aient réagi, en polymérisant, dans une deuxième étape, 90 à 10 parties en poids d'un mélange de

(b1) 47 à 99% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un

- mélange de tels esters ;
 (b2) 1 à 20% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b3) et (b4), portant au moins un groupe hydroxyle, ou d'un mélange de tels monomères ;
 (b3) 0 à 8% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b4), portant au moins un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique, ou d'un mélange de tels monomères ; et
 (b4) 0 à 25% en poids d'un autre monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b3), ou d'un mélange de tels monomères,
 en présence du polymère obtenu dans la première étape, la somme des parties en poids de (b1), (b2), (b3) et (b4) donnant toujours 100% en poids, et (b1), (b2), (b3) et (b4) étant choisis de telle sorte qu'une polymérisation exclusive du mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape conduirait à un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G2}) de -60 à +20°C, et les conditions de réaction étant choisies de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 000 à 2 000 000, et le monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape, et le mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape étant choisis dans leur type et dans leur quantité, de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente un indice d'hydroxyle de 2 à 100 et que la différence $T_{G1} - T_{G2}$ s'élève à 10 à 170°C.
9. Polymères en émulsion selon la revendication 8, caractérisés par le fait que 99,5 à 75% en poids du composant (a1) et/ou 0,5 à 25% en poids du composant (a2) et/ou 75 à 90% en poids du composant (b1) et/ou 5 à 15% en poids du composant (b2) et/ou 2 à 6% en poids du composant (b3) et/ou 2 à 15% en poids du composant (b4) sont polymérisés.
10. Procédé de fabrication de polymères en émulsion diluables dans l'eau, caractérisé par la fait que
 (a) dans une première étape, on polymérise 10 à 90 parties en poids d'un mélange de
 (a1) 100 à 60% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ; et
 (a2) 0 à 40% en poids d'un monomère copolymérisable avec (a1) ou d'un mélange de tels monomères,
 en phase aqueuse, en présence d'un ou plusieurs émulsifiants et d'un ou plusieurs initiateurs formant des radicaux libres, la somme des parties en poids de (a1) et (a2) donnant toujours 100% en poids, et (a1) et (a2) étant choisis de telle sorte que, dans la première étape, il soit obtenu un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G1}) de +30 à +110°C ; et
 (b) après qu'au moins 80% en poids du monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape, aient réagi, on polymérise, dans une deuxième étape, 90 à 10 parties en poids d'un mélange de
 (b1) 47 à 99% en poids d'un ester cycloaliphatique ou aliphatique de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique ou d'un mélange de tels esters ;
 (b2) 1 à 20% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b3) et (b4), portant au moins un groupe hydroxyle, ou d'un mélange de tels monomères ;
 (b3) 0 à 8% en poids d'un monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b4), portant au moins un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique, ou d'un mélange de tels monomères ; et
 (b4) 0 à 25% en poids d'un autre monomère copolymérisable avec (b1), (b2) et (b3), ou d'un mélange de tels monomères,
 en présence du polymère obtenu dans la première étape, la somme des parties en poids de (b1), (b2), (b3) et (b4) donnant toujours 100% en poids, et (b1), (b2), (b3) et (b4) étant choisis de telle sorte qu'une polymérisation exclusive du mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape conduirait à un polymère présentant une température de transition vitreuse (T_{G2}) de -60 à +20°C, et les conditions de réaction étant choisies de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 000 à 2 000 000, et le monomère ou mélange de monomères à insaturation éthylénique, utilisé dans la première étape, et le mélange de monomères utilisé dans la deuxième étape étant choisis dans leur type et dans leur quantité, de telle sorte que le polymère en émulsion obtenu présente un indice d'hydroxyle de 2 à 100 et que la différence $T_{G1} - T_{G2}$ s'élève à 10 à 170°C.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que 99,5 à 75% en poids du composant (a1) et/ou 0,5 à 25% en poids du composant (a2) et/ou 75 à 90% en poids du composant (b1) et/ou 5 à 15% en poids du composant (b2) et/ou 2 à 6% en poids du composant (b3) et/ou 2 à 15% en poids du composant (b4) sont polymérisés.