



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166360 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980076784.7

(22) 申请日 2019.11.22

(30) 优先权数据

18207796.6 2018.11.22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/082239 2019.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/104661 EN 2020.05.28

(71) 申请人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 Z·朱

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int.Cl.

*C08G 18/62* (2006.01)

*C08F 30/04* (2006.01)

*C08F 130/04* (2006.01)

*C08G 18/73* (2006.01)

*C08G 18/80* (2006.01)

*C08F 230/04* (2006.01)

*C08L 33/12* (2006.01)

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

作为聚合型交联催化剂的有机锡共聚物

(57) 摘要

本发明涉及一种(甲基)丙烯酸系共聚物,其包含聚合物主链和连接到所述聚合物主链的彼此不同的至少两种类型的侧链(S1)和(S2),即一个或多个包含至少一个含锡结构部分的侧链(S1)和一个或多个带有至少一个式-O-C(=O)-R<sup>1</sup>的酯基团的侧链(S2),其中R<sup>1</sup>是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,涉及制备所述共聚物的方法、所述共聚物作为涂料组合物中的交联反应中的催化剂和/或用于延长涂料组合物的适用期和/或用于降低涂料组合物的固化温度的用途、包含所述共聚物的涂料组合物和包括将所述涂料组合物施加到基底上的步骤的涂布基底的方法。

1. 一种(甲基)丙烯酸系共聚物,其包含聚合物主链和连接到所述聚合物主链的彼此不同的至少两种类型的侧链(S1)和(S2),即

一个或多个包含至少一个含锡结构部分的侧链(S1)

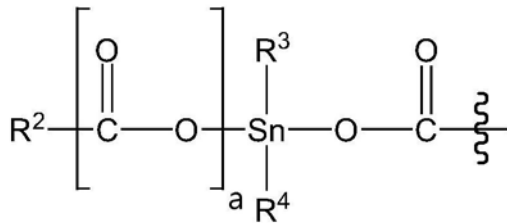
和

一个或多个带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的侧链(S2),其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

2. 根据权利要求1的共聚物,其特征在于在(甲基)丙烯酸系共聚物中至少一种含有所述一个或多个侧链(S1)的结构单元(SU1)与至少一种含有所述一个或多个侧链(S2)的结构单元(SU2)的相对摩尔比在15:1至1:2.5的范围内。

3. 根据权利要求1或2的共聚物,其特征在于含有所述一个或多个侧链(S1)的结构单元(SU1)的量为基于共聚物的所有结构单元的总量计至少20摩尔%,且含有所述一个或多个侧链(S2)的结构单元(SU2)的量为基于共聚物的所有结构单元的总量计至少10摩尔%。

4. 根据前述权利要求任一项的共聚物,其特征在于所述一个或多个侧链(S1)由部件结构(PS1)表示



(PS1),

其中

符号 $\text{---}$ 是指连向共聚物主链的部件结构(PS1)的共价键,

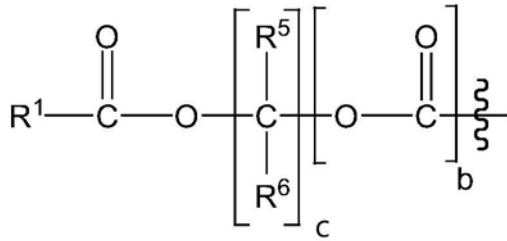
参数 $a$ 是0或1且

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 互相独立地代表具有1至30个碳原子的线性饱和烷基、具有3至30个碳原子的支化饱和烷基、具有6至30个碳原子的芳基或在每种情况下具有7至30个碳原子的烷基芳基或芳基烷基。

5. 根据权利要求4的共聚物,其特征在于参数 $a$ 是1,且 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 互相独立地代表具有1至20个碳原子的线性饱和烷基或具有3至20个碳原子的支化饱和烷基。

6. 根据前述权利要求任一项的共聚物,其特征在于 $R^1$ 是具有18至60个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

7. 根据前述权利要求任一项的共聚物,其特征在于所述一个或多个侧链(S2)由部件结构(PS2)表示



(PS2),

其中

符号— $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array}$ —是指连向共聚物主链的部件结构(PS2)的共价键,

参数b是0或1,

参数c在2至20的范围内,

R<sup>1</sup>具有权利要求1或6中所述的含义,

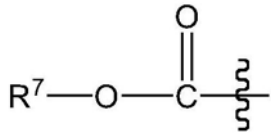
各R<sup>5</sup>独立地代表氢、羟基、具有1至30个碳原子的线性饱和烷基或具有3至30个碳原子的支化饱和烷基,且

各R<sup>6</sup>独立地代表氢、具有1至30个碳原子的线性饱和烷基或具有3至30个碳原子的支化饱和烷基。

8. 根据权利要求7的共聚物,其特征在于参数b是1、参数c在2至10的范围内,各R<sup>5</sup>独立地代表氢或羟基,且各R<sup>6</sup>代表氢。

9. 根据前述权利要求任一项的共聚物,其特征在于其具有连接到其聚合物主链的至少一个其它类型的侧链(S3),其不同于侧链(S1)和(S2),即

一个或多个由部件结构(PS3)表示的侧链(S3)



(PS3),

其中R<sup>7</sup>是指具有1至30个碳原子的线性饱和烷基、具有3至30个碳原子的支化饱和烷基、具有6至30个碳原子的芳基或在每种情况下具有7至30个碳原子的烷基芳基或芳基烷基。

10. 根据前述权利要求任一项的共聚物,其特征在于其含有至少一种结构单元(SU1)、(SU2)和(SU3),它们彼此不同,其中(SU1)含有所述至少一个侧链(S1),(SU2)含有所述至少一个侧链(S2),且(SU3)含有至少一个侧链(S3),且基于结构单元(SU1)、(SU2)和(SU3)的总量计,其含有以摩尔%计的以下比例:

- 10至70摩尔%的结构单元(SU1),
- 10至40摩尔%的结构单元(SU2)和
- 5至60摩尔%的结构单元(SU3),

其中结构单元(SU1)和(SU2)和(SU3)在所述共聚物中的总含量合计为100摩尔%。

11. 一种制备根据权利要求1至10任一项的(甲基)丙烯酸系共聚物的方法,其包括至少一个步骤,其中

(s1) 至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,和

(s2) 至少一种带有至少一个式  $-O-C(=O)-R^1$  的酯基团的(甲基)丙烯酸系单体,其中  $R^1$  是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和任选地

(s3) 至少一种不同于单体 (s1) 和 (s2) 的烯属不饱和单体,

共聚以形成共聚物,

或其中

(s1) 至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,和

(s2) 至少一种带有至少一个官能团的(甲基)丙烯酸系单体,所述官能团适合转化成至少一个式  $-O-C(=O)-R^1$  的酯基团,其中  $R^1$  是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和任选地

(s3) 至少一种不同于单体 (s1) 和 (s2) 的烯属不饱和单体,

共聚以形成共聚物,然后在聚合物类似反应中将获自所述至少一种单体 (s2) 的结构单元的所述至少一个官能团转化成至少一个式  $-O-C(=O)-R^1$  的酯基团,其中  $R^1$  是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

12. 根据权利要求1至10任一项的(甲基)丙烯酸系共聚物作为涂料组合物中的交联反应中的催化剂和/或用于延长涂料组合物的适用期和/或用于降低涂料组合物的固化温度的用途。

13. 一种涂料组合物,其包含至少一种聚合物作为基料组分 (a) 和至少一种根据权利要求1至10任一项的(甲基)丙烯酸系共聚物作为组分 (b),其中基料组分 (a) 的聚合物不同于组分 (b) 的(甲基)丙烯酸系共聚物。

14. 根据权利要求13的涂料组合物,其特征在于其含有基于涂料组合物的总重量计0.1至5重量%的量的所述至少一种(甲基)丙烯酸系共聚物作为组分 (b)。

15. 一种涂布基底的方法,其包括至少一个步骤 (1),即 (1) 将根据权利要求13或14的涂料组合物施加到基底上。

## 作为聚合型交联催化剂的有机锡共聚物

[0001] 本发明涉及一种(甲基)丙烯酸系共聚物,其包含聚合物主链和连接到所述聚合物主链的彼此不同的至少两种类型的侧链(S1)和(S2),即一个或多个包含至少一个含锡结构部分的侧链(S1)和一个或多个带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的侧链(S2),其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的(linear or branched)、饱和或不饱和的、无环脂族残基,涉及制备所述共聚物的方法、所述共聚物作为涂料组合物中的交联反应中的催化剂和/或用于延长涂料组合物的适用期(pot life)和/或用于降低涂料组合物的固化温度的用途、包含所述共聚物的涂料组合物和包括将所述涂料组合物施加到基底上的步骤的涂布基底的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在如今使车辆更轻以减少排放和燃料消耗的努力中,汽车原始设备制造商(OEMs)越来越多地使用重量较轻的材料,包括铝、镁和聚合物基底。在聚合物基底的情况下,需要较低固化温度,因为这些基底在应用于金属基底的标准烘烤温度下通常变形。催化剂的使用作为在较低温度下提供固化的可行方法出现,因为其允许涂料组合物的所需交联反应在这样较低的温度下进行。

[0004] 但是,关于催化剂的使用会存在缺陷。在2K汽车涂料中广泛用作催化剂,特别是用于异氰酸酯/羟基交联反应的标准锡催化剂,如二月桂酸二丁基锡只有在造成短适用时间窗口的含量下才能提供可接受的快速固化速率和足够的最终产物性质。由于该催化剂的固有缺陷,通过简单控制催化剂的量来平衡在交联反应中的反应性和稳定性之间的行为看起来极具挑战性。

[0005] 为了避开现有技术的催化剂(如常规锡催化剂,如有机锡化合物和/或锡盐)的缺陷,催化剂包封已成为很有前途的解决方案,因为成功的催化剂包封可以受控方式呈递催化剂以避免含有它们的涂料组合物的早期降解。这样的体系大多使用聚合物载体以物理吸收-解吸所用催化剂。根据载体的特性,一些体系甚至可控制在向载体施加剪切力时的催化剂释放。现有技术的包封体系例如公开在US 2015/132592A1 A1、US 2015/133595A1 A1和US 2016/090455 A1中:US 2015/132592A1 A1涉及含有成膜树脂以及包含在载体内或用载体包封的催化剂(如锡催化剂,例如二月桂酸二丁基锡)的涂料组合物,并旨在提供固化速度的控制和涂料体系在环境温度下的适用期的改进。所述催化剂可在施加剪切力时释放。US 2015/133595A1 A1公开了包封到由烯属不饱和单体制备的聚合物中并可用于水性涂料体系的催化剂,如有机锡化合物,例如二月桂酸二丁基锡。所述参考文献旨在加速固化速度和延长涂料体系的适用期。最后,US2016/090455A1涉及包含热固性树脂以及聚合物纳米粒子的组合物,其尤其可在固化过程中释放催化剂。所述参考文献的目标是允许低固化温度、短固化时间,但同时长适用时间(out-times)。

[0006] 但是,依赖于物理吸收-解吸法的如US 2015/132592A1 A1、US 2015/133595A1 A1和US 2016/090455 A1中公开的这些包封体系的缺点通常导致并非总能观察到催化剂在整个体系中的所需均匀分布的事实。此外,适用期和/或固化速度并非总是令人满意和/或不能总是在足够的程度上实现固化温度的降低。

[0007] 问题

[0008] 因此本发明的一个目的是提供可用于涂料组合物中的交联反应(特别是用于羟基/异氰酸酯交联反应)的催化剂,其没有表现出现有技术的催化体系的上述缺点。特别地,本发明的一个目的是提供不仅在用于涂料组合物时能够控制它们的催化活性还提供这些组合物的改进的适用期并允许催化剂均匀分布在其中的此类催化剂。

[0009] 解决方案

[0010] 通过本申请的权利要求的主题以及通过本说明书中公开的其优选实施方案,即通过本文所述的主体解决这一目的。

[0011] 本发明的第一个主题因此是一种(甲基)丙烯酸系共聚物((meth)acrylic copolymer),所述(甲基)丙烯酸系共聚物包含聚合物主链和连接到所述聚合物主链的彼此不同的至少两种类型的侧链(S1)和(S2),即

[0012] 一个或多个包含至少一个含锡结构部分(即有机锡结构部分)的侧链(S1),

[0013] 和

[0014] 一个或多个带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的侧链(S2),其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

[0015] 本发明的另一主题是一种制备本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物的方法,其包括至少一个步骤,其中

[0016] (s1)至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0017] (s2)至少一种带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的(甲基)丙烯酸系单体,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和任选地

[0018] (s3)至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0019] 共聚以形成共聚物,或其中

[0020] (s1)至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0021] (s2)至少一种带有至少一个官能团的(甲基)丙烯酸系单体,所述官能团适合转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和任选地

[0022] (s3)至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0023] 共聚以形成共聚物,然后在聚合物类似反应(polymer analogous reaction)中将获自所述至少一种单体(s2)的结构单元的所述至少一个官能团转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

[0024] 本发明的另一主题是本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物作为涂料组合物中的交联反应中的催化剂(特别是包封催化剂(encapsulated catalyst))的用途和/或用于延长涂料组合物的适用期和/或用于降低涂料组合物的固化温度的用途。

[0025] 本发明的另一主题是一种涂料组合物,其包含至少一种聚合物作为基料组分(a)(binder component (a))和至少一种本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物作为组分(b),其中基料组分(a)的聚合物不同于组分(b)的(甲基)丙烯酸系共聚物。

[0026] 本发明的另一主题是一种涂布基底的方法,其包括至少一个步骤(1),即(1)将含有本发明的共聚物的本发明的涂料组合物施加到基底上。

[0027] 已经令人惊讶地发现,通过提供本发明的共聚物,可建立新型催化剂包封体系,其利用化学反应将锡催化结构部分并入共聚物,这与现有技术的仅基于物理吸收-解吸的催化剂包封体系相比非常特殊。

[0028] 此外,已经令人惊讶地发现,本发明的共聚物上的侧链(S2)有助于共聚物在一定温度范围(如室温(18°C)至上临界溶解温度(upper critical solubility temperature, UCST))内在烃溶剂中保持不混溶。换言之,由于这些侧链(S2)的存在,存在于本发明的共聚物的侧链(S1)内的有机锡结构部分令人惊讶地以被包封状态存在。一旦达到所述UCST,就可实现从这种被包封状态受控释放催化剂,因为本发明的共聚物将变得完全混溶并且用作催化结构部分的其含锡结构部分可自由地与涂料组合物中应当交联的目标官能结构部分相互作用。这种体系的优点特别在于其提供不仅具有长适用期,还能够控制催化剂(即本发明的共聚物的含锡结构部分)在所选应用温度下的性能,但不会不利地影响在该应用温度下的催化剂性能的涂料组合物。因此,可实现稳定的低烘烤涂料体系。特别地,已经令人惊讶地发现,当本发明的共聚物并入涂料组合物(如有机溶剂基涂料组合物)时,产生这种出乎意料的效果:共聚物在室温(18°C)下在溶剂(如溶剂石脑油和/或甲苯混合物)中的良好分散通过保持相分离而确保共聚物在整个溶液中的均匀分布以及良好包封。当加热,特别是加热到55-60°C时,共聚物分散体变成完全混溶的溶液,并以使本发明的共聚物的各自催化结构部分可自由地与涂料组合物中的目标官能团相互作用的方式释放催化剂。特别55-60°C的释放温度范围是理想的,因为其高到足以抵抗典型的涂料组合物储存温度,但又低到足以在达到烘烤温度前释放催化剂。

[0029] 因此进一步令人惊讶地发现,不同于现有技术的包封催化剂体系的物理吸收-解吸法,本发明的共聚物能使含锡的催化结构部分更均匀得多地分布在整个体系中以使这些结构部分内的锡的催化活性有望更可预测并且能够实现更均匀的催化剂呈递。

[0030] 用作催化剂的本发明的共聚物的生产也可获益于由存在的所述一个或多个侧链造成的其化学改性,因为所述制备方法的再现变得容易得多。

[0031] 最后,还已经令人惊讶地发现,在带有衍生自获自氧化二丁基锡的单体的含锡结构单元至衍生自获自氧化二辛基锡的单体的结构单元的共聚物内观察到毒性降低趋势。因此,可通过在本发明的共聚物的含锡结构单元内使用较长的烷基链来控制毒性,特别是降低毒性。由此可提供“更绿色的(greener)”催化剂体系,进而实现更可持续的化学。

[0032] 发明详述

[0033] 共聚物

[0034] 本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物包含聚合物主链和连接到所述聚合物主链的彼此不同的至少两种类型的侧链(S1)和(S2),即一个或多个包含至少一个含锡结构部分的侧链(S1)和一个或多个带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的侧链(S2),其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

[0035] 在此,根据本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物也被称为“根据(本)发明的共聚物”或“本发明的共聚物”或“本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物”。

[0036] 术语“(甲基)丙烯酸系((meth)acrylic)”是指“丙烯酸系(acrylic)”和/或“甲基丙烯酸系(methacrylic)”。类似地,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。因此,“(甲基)丙烯酸系共聚物”通常可由仅“丙烯酸系单体”、仅“甲基丙烯酸系单体”或由

“丙烯酸系和甲基丙烯酸系单体”形成。但是,在“(甲基)丙烯酸系共聚物”中也可另外含有不同于丙烯酸系和/或甲基丙烯酸系单体的烯属不饱和单体,例如苯乙烯等。换言之,(甲基)丙烯酸系共聚物可仅由丙烯酸系和/或甲基丙烯酸系单体单元组成,但不是必须如此。优选地,(甲基)丙烯酸系共聚物的主链由多于50摩尔%,再更优选多于75摩尔%,特别是100摩尔%的(甲基)丙烯酸系单体形成。

[0037] 本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物含有至少两种类型的结构单元(SU1)和(SU2),它们彼此不同。结构单元(SU1)含有至少一个侧链(S1)并利用至少一种单体(s1)制备,所述单体(s1)适于将所述至少一个侧链(S1)引入共聚物并在共聚物内形成结构单元(SU1)。结构单元(SU2)含有至少一个侧链(S2)并利用至少一种单体(s2)制备,所述单体(s2)适于在聚合过程中或此后在聚合物类似反应中将所述至少一个侧链(S2)引入共聚物并在共聚物内形成结构单元(SU2)。本发明的共聚物可进一步包含至少一个附加结构单元(SU3),其含有至少一个侧链(S3)并利用至少一种单体(s3)制备,所述单体(s3)适于将所述至少一个侧链(S3)引入共聚物并在共聚物内形成结构单元(SU3)。

[0038] 优选地,以摩尔%计的本发明的共聚物中的结构单元(SU1)的量大于以摩尔%计的本发明的共聚物中的结构单元(SU2)的量。

[0039] 优选地,在(甲基)丙烯酸系共聚物中所述至少一种结构单元(SU1)与所述至少一种结构单元(SU2)的相对摩尔比在20:1至1:5的范围内,更优选在15:1至1:2.5的范围内,再更优选在12:1至1:1的范围内,再更优选在10:1至1:1,特别是2:1至1:1的范围内。

[0040] 优选地,(甲基)丙烯酸系共聚物中的结构单元(SU1)的量为至少15摩尔%,更优选至少20摩尔%,再更优选至少25摩尔%或至少30摩尔%,再更优选至少35摩尔%,特别是至少40摩尔%,在每种情况下基于共聚物的所有结构单元的总量计。

[0041] 优选地,(甲基)丙烯酸系共聚物中的结构单元(SU2)的量为至少5摩尔%,更优选至少10摩尔%,再更优选至少15摩尔%,特别是至少20摩尔%,在每种情况下基于共聚物的所有结构单元的总量计。

[0042] 优选地,(甲基)丙烯酸系共聚物中的任选结构单元(SU3)的量为至少5摩尔%,更优选至少10摩尔%,再更优选至少20摩尔%,特别是至少40摩尔%,在每种情况下基于共聚物的所有结构单元的总量计。

[0043] 优选地,根据本发明的共聚物,基于所述至少两种结构单元(SU1)和(SU2)和任选存在的至少一种附加结构单元(SU3)的总量计,含有以摩尔%计的以下比例:

- [0044] • 10至70摩尔%,优选20至60摩尔%,更优选30至50摩尔%的结构单元(SU1),
- [0045] • 10至40摩尔%,优选10至35摩尔%,更优选10至30摩尔%的结构单元(SU2)和
- [0046] • 0至60摩尔%,优选5或10或15至60摩尔%,更优选30至50摩尔%的结构单元(SU3)。

[0047] 在此在每种情况下本领域技术人员清楚的是,在本发明的共聚物内所述至少两种结构单元(SU1)和(SU2)和任选存在的至少一种附加结构单元(SU3)的总含量整体构成100摩尔%。

[0048] 优选地,本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物具有在1,000至200,000g/mol,更优选1,000至100,000g/mol,再更优选1,500至50,000g/mol,再更优选2,000至20,000g/mol,再更优选2,000至15,000g/mol的范围内的重均分子量( $M_w$ )。

[0049] 根据本发明使用的共聚物的重均分子量根据下述方法(“试验方法”)测定,即通过使用聚苯乙烯标样和THF洗脱剂的GPC测定。

[0050] 优选地,本发明的共聚物是非离子共聚物,例如不含任何离子基团,如铵盐基团。优选地,本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物不含任何酸基团,特别是不含任何羧酸基团,无论是游离形式还是盐形式。

[0051] 用于制备本发明的共聚物的聚合反应可通过文献中已知的所有方法进行,如自由基聚合、受控/活性自由基聚合、离子聚合或基团转移聚合。众所周知,可使用链转移剂或利用受控/活性聚合技术控制本发明的共聚物的平均分子量及其分布。支化或星形结构可例如通过在共聚过程中使用双官能或更高官能共聚单体和/或使用多官能引发剂和/或多官能链转移剂获得。自由基聚合是优选的。优选使用至少两种彼此不同的烯属不饱和单体,它们各自含有至少一个,优选正好一个末端烯属不饱和基团,即至少一种单体(s1)和至少一种单体(s2)。

[0052] 优选地,本发明的共聚物是无规共聚物或结构化共聚物。结构化共聚物是例如嵌段共聚物,如线性嵌段共聚物、支化嵌段共聚物、星形嵌段共聚物、梯度共聚物和梳形共聚物。因此,根据本发明使用的共聚物可具有衍生自合适的烯属不饱和单体的共聚结构单元的无规或类似梯度或类似嵌段的序列。

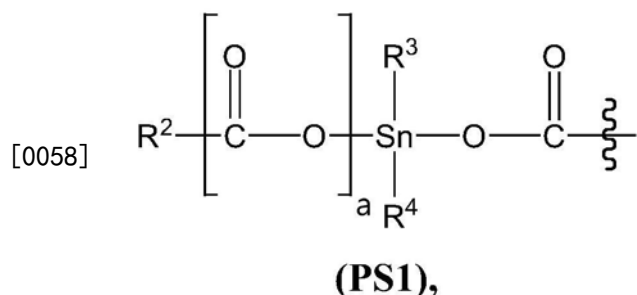
[0053] 特别地,本发明的共聚物具有共聚结构单元的无规序列。本发明的共聚物的结构优选是线性或支化的,特别是线性的。

[0054] 侧链(S1)

[0055] 所述一个或多个侧链(S1)包含至少一个含锡结构部分。所述含锡结构部分是含有机锡的结构部分。

[0056] 含锡聚合物通常是现有技术中已知的:例如,在Lei等人, J. Organomet. Chem. 2011, 696, 14116至1424中公开了由甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酰二丁基锡制成的二嵌段共聚物以及这种共聚物的形态的研究。通过甲基丙烯酸三丁基锡和不同的甲基丙烯酸低碳烷基酯的聚合获得的含锡共聚物是Ghanem等人, European Polymer 1979, 15, 823-826中已知的。此外, Al-Deyab等人, Molecules 2010, 15, 1784-1797公开了由苯乙烯、丙烯酸丁酯、以及柠檬酸二丁酯和马来酸二丁酯之一制成的共聚物。

[0057] 优选地,所述一个或多个侧链(S1)由部件结构(part structure) (PS1)表示



[0059] 其中

[0060] 符号— $\text{S}$ —是指连向共聚物主链的部件结构(PS1)的共价键,

[0061] 参数a是0或1且

[0062]  $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 互相独立地代表具有1至30个碳原子的线性饱和烷基、具有3至30个碳原

子的支化饱和烷基、具有6至30个碳原子的芳基或在每种情况下具有7至30个碳原子的烷基芳基或芳基烷基。

[0063] 优选地,参数a是1,且 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 互相独立地代表具有1至20个碳原子的线性饱和烷基或具有3至20个碳原子的支化饱和烷基。

[0064] 更优选地,参数a是1, $R^2$ 代表具有1至8,特别是1至6或2至4个碳原子的线性饱和烷基,且 $R^3$ 和 $R^4$ 互相独立地代表具有1至8,特别是1至6或2至4个碳原子的线性饱和烷基。特别地, $R^2$ 的碳原子数低于 $R^3$ 和 $R^4$ 的碳原子数。

[0065] 用于构建本发明的共聚物的聚合物主链和用于并入所述一个或多个侧链(S1)的合适单体(单体(s1))的实例是(甲基)丙烯酸月桂基二丁基锡(lauryl dibutyltin(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸乙酰二丁基锡(acetyl dibutyltin(meth)acrylate)和(甲基)丙烯酸乙酰二辛基锡(acetyl dioctyltin(meth)acrylate)。(甲基)丙烯酸乙酰二丁基锡和(甲基)丙烯酸乙酰二辛基锡尤其优选。考虑到毒性,(甲基)丙烯酸乙酰二辛基锡特别优选。

[0066] 侧链(S2)

[0067] 所述一个或多个侧链(S2)含有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。优选地,所述一个或多个侧链(S2)另外含有至少一个羟基。

[0068] 优选地,基团 $R^1$ 是具有18至65个碳原子,更优选18至60,再更优选19至58,再更优选20至56,特别是25至55个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

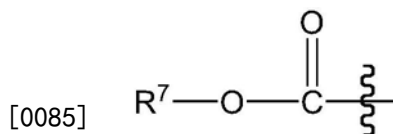
[0069] 残基 $R^1$ 优选是脂肪酸(如伯羧酸脂肪酸)的脂族残基。术语“脂肪酸”特别是指具有总共19至65个碳原子的脂族 $C_{19}-C_{65}$ 单羧酸,优选是指具有总共19至60个碳原子的脂族 $C_{19}-C_{60}$ 单羧酸,更优选是指具有总共20至58个碳原子的脂族 $C_{20}-C_{58}$ 单羧酸,特别是指具有总共22至56个碳原子的脂族 $C_{22}-C_{56}$ 单羧酸,各自在每种情况下具有正好一个 $-C(=O)-OH$ 基团。短语“脂族”在此包含无环饱和或不饱和的,优选不饱和、支化或非支化(线性)的脂族基团。不饱和脂族基团在此具有至少一个,优选1、2、3、4或5,更优选1、2、3或4,非常优选1、2或3个碳双键。脂肪酸可以是天然或合成制成的脂肪酸。示例性的脂肪酸选自十九烷酸(nonadecanoic acid)、二十烷酸(arachidic acid)、二十一烷酸(henicosanoic acid)、二十二烷酸(docosanoic acid)、二十碳九烯酸(gadoleic acid)、二甲基二十烷酸(icosenoic acid)、二十二碳烯酸(cetoleic acid)、芥酸(erucasic acid)、花生四烯酸(arachidonic acid)、二十碳五烯酸(timnodonic acid)、二十二碳五烯酸(clupanodonic acid)、二十二碳六烯酸(cervonic acid)、十六碳三烯酸(hexadecatrienoic acid)、苜蓿烯酸(rumelenic acid)、 $\alpha$ -十八碳四烯酸( $\alpha$ -parinaric acid)、 $\beta$ -十八碳四烯酸( $\beta$ -parinaric acid)、二十碳三烯酸(eicosatrienoic acid)、二十碳四烯酸(eicosatetraenoic acid)、二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid)、二十一碳五烯酸(heneicosapentaenoic acid)、二十二碳五烯酸(docosapentaenoic acid)、二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid)、二十四碳五烯酸(tetracosapentaenoic acid)、二十四碳六烯酸(尼生酸)(tetracosahexaenoic acid(nisinic acid))、二十碳二烯酸(eicosadienoic acid)、罗汉松酸(podocarpic acid)、伯色五烯酸(bosseopentaenoic acid)、二十二碳二烯酸(docosadienoic acid)、二十二碳四烯酸(docosatetraenoic acid)、二十二碳五烯酸(docosapentaenoic acid)、二十四碳四烯酸



[0082] 任选的附加侧链 (S3)

[0083] 优选地, 本发明的共聚物具有连接到其聚合物主链的至少一个其它类型的侧链 (S3), 其不同于侧链 (S1) 和 (S2), 即

[0084] 一个或多个由部件结构 (PS3) 表示的侧链 (S3)



(PS3),

[0086] 其中R<sup>7</sup>是指具有1至30个碳原子的线性饱和烷基、具有3至30个碳原子的支化饱和烷基、具有6至30个碳原子的芳基或在每种情况下具有7至30个碳原子的烷基芳基或芳基烷基。

[0087] 用于构建本发明的共聚物的聚合物主链和用于并入所述一个或多个侧链 (S3) 的合适单体 (单体 (s3)) 的实例是脂族C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-单醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸二十二酯、甲基丙烯酸二十二酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯。作为芳族C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-单醇的 (甲基) 丙烯酸酯的单体 (s3) 的实例是 (甲基) 丙烯酸苯酯。作为芳脂族C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-单醇的 (甲基) 丙烯酸酯的单体 (s3) 的实例是丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸苄酯。特别优选的是脂族C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>-单醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 最优选的是脂族C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-单醇的 (甲基) 丙烯酸酯。优选单体是丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯。最优选的是丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯。

[0088] 也有可能使用其它烯属不饱和单体作为用于构建本发明的共聚物的聚合物主链和用于并入所述一个或多个侧链 (S3) 的单体 (s3), 即带有至少一个氨基的单体, 如丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基丙基酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙基酯、(甲基) 丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基) 乙基酯、(甲基) 丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基) 乙基酯、N-[3-(N,N-二甲基氨基) 丙基] (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸3-二甲基氨基新戊基酯、(甲基) 丙烯酸2-N-吗啉基乙酯、N-[3-(N,N-二甲基氨基) 丙基] (甲基) 丙烯酰胺、2-(N,N-二乙基氨基) 乙基 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸2-(叔丁基氨基) 乙基酯、(甲基) 丙烯酸2-二异丙基氨基乙基酯、N-十二烷基丙烯酰胺和N-[2-(N,N-二甲基氨基) 乙基] (甲基) 丙烯酰胺、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、烯丙胺和乙烯基咪唑, 以及N,N-二乙基氨基苯乙烯 (所有异构体) 和N,N-二乙基氨基- $\alpha$ -甲基苯乙烯 (所有异构体)。在这些实例中, 基于 (甲基) 丙烯酸酯和 (甲基) 丙烯酰胺的单体是优选的。(甲基) 丙烯酸酯单体非常优选。特别优选的含氨基的单体是丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基丙基酯和甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙基酯或其混合物。

[0089] 也有可能使用其它烯属不饱和单体作为单体 (s3), 如苯乙烯、 $\alpha$ -烷基苯乙烯, 尤其

是 $\alpha$ -甲基苯乙烯,和/或乙烯基甲苯;乙烯基苯甲酸(所有异构体)、 $\alpha$ -甲基乙烯基苯甲酸(所有异构体)和/或对乙烯基苯磺酸、马来酸和/或富马酸和/或衣康酸和它们的酯、酰胺和酰亚胺,和(甲基)丙烯酸、腈如丙烯腈和/或甲基丙烯腈和甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯和甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯以及甲氧基聚丙二醇单丙烯酸酯和甲氧基聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸酯单体、三(甲基)丙烯酸酯单体和四(甲基)丙烯酸酯单体。

[0090] 共聚物的制备

[0091] 优选地,本发明的共聚物可通过至少一种单体(s1)和(s2)和另外任选至少单体(s3)的共聚获得,即

[0092] (s1)至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0093] (s2)至少一种带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的(甲基)丙烯酸系单体,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和任选地

[0094] (s3)至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0095] 或通过以下单体的共聚

[0096] (s1)至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0097] (s2)至少一种带有至少一个官能团的(甲基)丙烯酸系单体,所述官能团适合转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和任选地

[0098] (s3)至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0099] 然后在聚合物类似反应中将获自所述至少一种单体(s2)的结构单元的所述至少一个官能团转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团获得,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

[0100] 所用的各单体(s1)含有至少一个含锡结构部分,其在本发明的共聚物形成后是各侧链(S1)的一部分。结构单元(SU1)源于使用单体(s1)。各单体(s2)要么含有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,所述酯基团在本发明的共聚物形成后是各侧链(S2)的一部分;要么含有至少一个前体官能团,如环氧基,其可在形成共聚物后在聚合物类似反应中转化成所述至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团。结构单元(SU2)源于使用单体(s2)。

[0101] 特别地,本发明的共聚物可通过至少一种单体(s1)和(s2)和另外至少单体(s3)的共聚获得,即

[0102] (s1)10至70摩尔%,优选20至60摩尔%,更优选30至50摩尔%的至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0103] (s2)10至40摩尔%,优选10至35摩尔%,更优选10至30摩尔%的至少一种带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的(甲基)丙烯酸系单体,其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,和

[0104] (s3)0至60摩尔%,优选5或10或15至60摩尔%,更优选30至50摩尔%的至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0105] 或通过以下单体的共聚

[0106] (s1)10至70摩尔%,优选20至60摩尔%,更优选30至50摩尔%的至少一种包含至

少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0107] (s2) 10至40摩尔%, 优选10至35摩尔%, 更优选10至30摩尔%的至少一种带有至少一个官能团的(甲基)丙烯酸系单体, 所述官能团适合转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团, 其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基, 和

[0108] (s3) 0至60摩尔%, 优选5或10或15至60摩尔%, 更优选30至50摩尔%的至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0109] 然后在聚合物类似反应中将获自所述至少一种单体(s2)的结构单元的所述至少一个官能团转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团获得, 其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基,

[0110] 其中用于制备本发明的共聚物的所有单体的总和合计为100摩尔%。

[0111] 制备共聚物的方法

[0112] 本发明的另一主题是一种制备本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物的方法, 其包括至少一个步骤, 其中

[0113] (s1) 至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0114] (s2) 至少一种带有至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团的(甲基)丙烯酸系单体, 其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基, 和任选地

[0115] (s3) 至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0116] 共聚以形成共聚物, 或其中

[0117] (s1) 至少一种包含至少一个含锡结构部分的(甲基)丙烯酸系单体,

[0118] (s2) 至少一种带有至少一个官能团的(甲基)丙烯酸系单体, 所述官能团适合转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团, 其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基, 和任选地

[0119] (s3) 至少一种不同于单体(s1)和(s2)的烯属不饱和单体,

[0120] 共聚以形成共聚物, 然后在聚合物类似反应中将获自所述至少一种单体(s2)的结构单元的所述至少一个官能团转化成至少一个式 $-O-C(=O)-R^1$ 的酯基团, 其中 $R^1$ 是具有至少18个碳原子的线性或支化的、饱和或不饱和的、无环脂族残基。

[0121] 上文关于本发明的共聚物及其优选实施方案描述的所有优选实施方案也是本发明的制备所述共聚物的方法的优选实施方案。

[0122] 共聚物的用途

[0123] 本发明的另一主题是本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物作为涂料组合物中的交联反应中的催化剂(特别是包封催化剂(encapsulated catalyst))和/或用于延长涂料组合物的适用期和/或用于降低涂料组合物的固化温度的用途。

[0124] 上文关于本发明的共聚物、本发明的制备所述共聚物的方法及其优选实施方案描述的所有优选实施方案也是本发明的用途的优选实施方案。

[0125] 涂料组合物

[0126] 本发明的另一主题是一种涂料组合物, 其包含至少一种聚合物作为基料组分(a)和至少一种本发明的(甲基)丙烯酸系共聚物作为组分(b), 其中基料组分(a)的聚合物不同于组分(b)的(甲基)丙烯酸系共聚物。

[0127] 上文关于本发明的共聚物、本发明的制备所述共聚物的方法、本发明的用途及其优选实施方案描述的所有优选实施方案也是本发明的涂料组合物的优选实施方案。

[0128] 优选地,本发明的涂料组合物含有基于涂料组合物的总重量计0.05至10重量%,更优选0.1至7.5或5重量%,再更优选0.2至4.5重量%,再更优选0.3至4或3或2重量%,特别是0.4至1.5重量%的量的所述至少一种(甲基)丙烯酸系共聚物作为组分(b)。

[0129] 该涂料组合物可以是水性或基本非水的,即基于有机溶剂。其优选基于至少一种有机溶剂,更优选基本非水。这意味着该组合物中存在的溶剂量主要归因于至少一种有机溶剂的存在。优选没有有意将水添加到该组合物中。但是,也不排除该组合物无水,因为用于制备该组合物的一种或多种组分可能含有水(的残留物)。

[0130] 该涂料组合物中存在的至少一种有机溶剂的量优选在基于组合物的总重量计5至50重量%的范围内,更优选在10至40重量%的范围内。

[0131] 基料组分(a)的所述至少一种聚合物优选具有至少一个可交联官能团。在此,本领域技术人员已知的任何常见的可交联官能团都有可能。特别地,可交联官能团选自羟基、氨基、羧酸基团和环氧化物。特别优选的是羟基。优选地,所述至少一种聚合物选自聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚(甲基)丙烯酸酯及其混合物,以及它们的杂化聚合物(hybrid polymers),例如聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。该聚合物,如聚(甲基)丙烯酸酯可以是均聚物或共聚物。特别优选的是OH官能的聚(甲基)丙烯酸酯,如OH官能的(甲基)丙烯酸系共聚物和/或OH官能的聚酯。

[0132] 基料组分(a)可包含第二聚合物,如三聚氰胺树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、自由和/或封闭型多异氰酸酯。优选地,基料组分(a)包含至少一种多异氰酸酯作为第二聚合物,其优选是封闭型。特别地,这样的优选封闭型多异氰酸酯与至少一种OH官能的聚合物(如OH官能的(甲基)丙烯酸系共聚物)组合使用。

[0133] 涂料组合物中存在的基料组分(a)的所述至少一种聚合物的量优选在基于组合物的总重量计10至70重量%的范围内,更优选在15至60重量%的范围内,再更优选在20至55重量%的范围内。

[0134] 涂布方法

[0135] 另一主题是一种涂布基底的方法,其包括至少一个步骤(1),即(1)将含有本发明的共聚物的本发明的涂料组合物施加到基底上。

[0136] 上文关于本发明的共聚物、本发明的制备所述共聚物的方法、本发明的用途、本发明的涂料组合物及其优选实施方案描述的所有优选实施方案也是本发明的涂布方法的优选实施方案。

[0137] 优选地,该涂料组合物是底漆(primer)或清漆组合物(clearcoat composition),特别是清漆组合物。因此,所用基底优选带有至少一个涂层,并将本发明的涂料组合物施加到所述层上。基底可以是金属的或至少部分由塑料制成。

[0138] 方法

[0139] 1. 固体物质

[0140] 通过DIN EN ISO 3251:2008-06在110°C下测定固体物质的量60分钟。

[0141] 2. 数均和重均分子量

[0142] 通过使用高压液相色谱泵根据DIN 55672-1:2007-08在40°C下的GPC分析(凝胶渗

透色谱分析)测定本发明的共聚物或其任何前体的数均( $M_n$ )和重均( $M_w$ )分子量和分子量分布。用于共聚物的洗脱剂是四氢呋喃,洗脱速率1ml/min。使用聚苯乙烯标样进行常规校准。

[0143] 3. 粘度测量

[0144] 在Brookfield 1/23CAP2000+L粘度计上在24°C或40°C下测定应用实施例(参见实验部分的第4.和5.项)的粘度。使用Kege1 CAP-06。在Brookfield CAP2000+H粘度计上在60°C下测定实施例2A至2C(参见实验部分的第2.项)的粘度。使用Kege1 CAP-03。

[0145] 4. 固化起始温度(Cure onset temperature)

[0146] 使用具有表1中描述的配置的Rheometrics DMTA Mark V动态机械热分析仪(DMTA)测定固化起始温度。

[0147] 表1:DMTA方法

频率	1 Hz	升温速率 (Ramp Rate) :	2 oK/Min
[0148] 初始温度:	25.0°C	每次测量的时间:	10 sec
最终温度:	200°C	应变:	0.20%

[0149] 将各样品沉积(几滴)到预先安装在DMTA(拉伸几何)中的单层玻璃纤维编织物上。

[0150] 用下列时间/温度扫描程序测量样品:

[0151] 1. 样品最初冷却到至25°C (77°F)。

[0152] 2. 将样品以2°K (5.4°F)/分钟的升温速率加热到200°C (392°F)。

[0153] 实施例(实验部分)

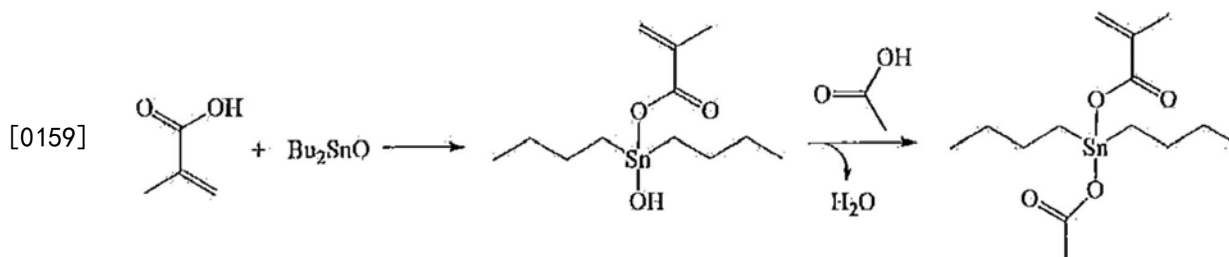
[0154] 下列实施例进一步例示本发明但不应被解释为限制其范围。下面,如果没有另行指明,表中给出的所有量是重量份。

[0155] 1. 有机锡(甲基)丙烯酸酯单体(单体(s1))的合成

[0156] 实施例1A:甲基丙烯酸乙酰二丁基锡(Acetyl dibutyltin methacrylate)

[0157] 将111.65克氧化二丁基锡和200毫升甲苯添加到配有热电偶、冷凝器、N<sub>2</sub>入口和桨叶搅拌器的500毫升圆底烧瓶中。在N<sub>2</sub>覆盖下将所得悬浮液加热到50°C,并经30分钟加入在20毫升甲苯中的39.01克甲基丙烯酸。反应混合物在50°C下继续搅拌2小时直至获得均匀溶液。然后将反应混合物冷却到室温,接着经20分钟加入在20毫升甲苯中的29.63克乙酸。允许反应器内容物在室温下搅拌2小时,然后过滤。收集溶液,并在减压下除去挥发性组分。残留液体在减压下在50°C下干燥1小时,留下作为无色液体的产物。

[0158] 下面显示用于制备实施例1A的反应图式:



[0160] 实施例1B:甲基丙烯酸月桂基二丁基锡

[0161] 将90.11克氧化二丁基锡和150毫升甲苯添加到配有热电偶、冷凝器、N<sub>2</sub>入口和桨叶搅拌器的500毫升圆底烧瓶中。在N<sub>2</sub>覆盖下将所得悬浮液加热到50°C,并经30分钟加入在

20毫升甲苯中的31.50克甲基丙烯酸。反应混合物在50°C下继续搅拌2小时直至获得均匀溶液。然后将反应混合物冷却到室温,接着经1小时加入在100毫升MEK中的40.05克月桂酸。然后将第二份32.45克月桂酸直接以粉末形式与该反应混合物混合。允许反应器内容物在室温下搅拌另外2小时,然后过滤。收集溶液,并在减压下除去挥发性组分。残留液体在减压下在50°C下干燥1小时,留下作为无色液体的产物。

[0162] 实施例1C:甲基丙烯酸乙酰二辛基锡

[0163] 将40.75克氧化二辛基锡和150毫升甲苯添加到配有热电偶、冷凝器、N<sub>2</sub>入口和桨叶搅拌器的500毫升圆底烧瓶中。在N<sub>2</sub>覆盖下将所得悬浮液加热到50°C,并加入在10毫升甲苯中的9.71克甲基丙烯酸。反应混合物在50°C下继续搅拌2小时直至获得均匀溶液。然后将反应混合物冷却到室温,接着加入在10毫升甲苯中的7.11克乙酸。允许反应器内容物在室温下搅拌另外2小时,然后过滤。收集溶液,并在减压下除去挥发性组分。残留液体在减压下在50°C下干燥1小时,留下作为无色液体的产物。

[0164] 2. 有机锡聚合物的合成

[0165] 实施例2A:

[0166] 由以下成分制备含锡聚合物:

成分	Wt., g
<b>装料 1</b>	
甲基丙烯酸缩水甘油酯	2.10
Unicid® 350 Acid	6.60
Solvesso® 100	10.00
<b>装料 2</b>	
[0167] Ex. 1A 的锡单体	11.50
丙烯酸 2-乙基己酯	5.44
VAZO 67	1.68
Solvesso® 100	5.00
<b>装料 3</b>	
Solvesso® 100	5.02

[0168] VAZO® 67是市售自由基引发剂(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。Unicid® 350Acid是含有线性伯羧酸脂肪酸的市售产品。Solvesso® 100是市售有机溶剂混合物。

[0169] 将装料1添加到配有搅拌器、热电偶、冷凝器和N<sub>2</sub>入口的反应器中。施加N<sub>2</sub>覆盖并将反应混合物加热到105°C。将2滴二甲基乙醇胺添加到装料1中,并允许反应器内容物在105°C下搅拌4小时。然后将反应混合物冷却到100°C,并经60分钟加入装料2。在完成后作为装

料2的冲洗液加入装料3。反应混合物在100℃下保持120分钟。所得材料在60℃以上的温度下是清澈树脂,但在室温下是蜡状固体。固含量(110℃,1h)为60.07%且其粘度为在60℃下233.2cps。

[0170] 实施例2B:

[0171] 由以下成分制备含锡聚合物:

成分	Wt., g
<b>装料 1</b>	
甲基丙烯酸缩水甘油酯	1.88
Unicid® 350 Acid	5.91
Solvesso® 100	10.00
<b>装料 2</b>	
[0172] Ex. 1B 的锡单体	13.68
丙烯酸 2-乙基己酯	4.87
VAZO® 67	1.53
Solvesso® 100	5.00
<b>装料 3</b>	
Solvesso® 100	5.00

[0173] 将装料1添加到配有搅拌器、热电偶、冷凝器和N<sub>2</sub>入口的反应器中。施加N<sub>2</sub>覆盖并将反应混合物加热到105℃。加入2滴二甲基乙醇胺,并允许反应器内容物在105℃下搅拌4小时。然后将反应混合物冷却到100℃,并经50分钟加入装料2。在完成作为装料2的冲洗液加入装料3。反应混合物在100℃下保持120分钟。所得材料在60℃以上的温度下是清澈树脂,但在室温下是蜡状固体。固含量(110℃,1h)为60.59%且其粘度为在60℃下67.5cps。

[0174] 实施例2C:

[0175] 由以下成分制备含锡聚合物:

成分	Wt., g
<b>装料 1</b>	
甲基丙烯酸缩水甘油酯	1.88
Unicid® 350 Acid	5.91
Solvesso® 100	10.00
<b>装料 2</b>	
[0176] Ex. 1C 的锡单体	12.94
丙烯酸 2-乙基己酯	4.87
VAZO® 67	1.50
Solvesso® 100	5.01
<b>装料 3</b>	
Solvesso® 100	4.96

[0177] 将装料1添加到配有搅拌器、热电偶、冷凝器和N<sub>2</sub>入口的反应器中。施加N<sub>2</sub>覆盖并将反应混合物加热到105℃。加入2滴二甲基乙醇胺,并允许反应器内容物在105℃下搅拌4小时。然后将反应混合物冷却到100℃,并经60分钟加入装料2。在完成作为装料2的冲洗液加入装料3。反应混合物在100℃下保持120分钟。所得材料在60℃以上的温度下是清澈树脂,但在室温下是蜡状固体。固含量(110℃,1h)为58.33%且其粘度为在60℃下71.3cps。

#### [0178] 3. 聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的合成

[0179] 实施例3:聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的制备

[0180] 在用氮气吹扫并配备冷凝器的反应器中装载157.90重量份乙酸戊酯,并将这种初始装料在搅拌下加热到142℃。与此并行,制备两个单独的进料。进料1由307.78重量份甲基丙烯酸2-羟乙酯、98.86重量份甲基丙烯酸2-乙基己酯、63.41重量份丙烯酸2-乙基己酯、151.72重量份甲基丙烯酸环己酯和7.77重量份Solvesso®100组成。进料2由68.40重量份过氧乙酸叔丁酯(50重量%在无臭矿物精(odorless mineral spirits)中)和7.77重量份Solvesso®100组成。当温度达到142℃时,同时并以一致的速率经240分钟计量加入进料1和2。在计量添加完成后,反应混合物再在142℃下搅拌以后聚合45分钟。进料3由6.39重量份过氧乙酸叔丁酯(50重量%在无臭矿物精中)和3.94重量份Solvesso®100组成,将其以一致的速率经30分钟计量加入。在计量添加完成后,反应混合物再在142℃下搅拌以后聚合60分钟。通过116.06重量份乙酸戊酯调节所得产物的固含量并测定为67.0%,OH值为213.4mg KOH/g(基于固体计)和粘度(在23℃下)为38dPa S。

#### [0181] 4. 涂料组合物的制备

[0182] 实施例A、B和C:含有根据实施例2A、2B或2C之一的含锡聚合物作为聚合型催化剂

(polymeric catalyst)的涂料组合物的制备。调节催化剂的量为相同的锡当量。

[0183] 将表1中所列的成分添加到混合杯中并混合以获得实施例A至C。**Desmodur®** PL350 MPA/SN是市售脂族封闭型多异氰酸酯。**BYK®**325是用作表面添加剂的市售改性聚硅氧烷。

[0184] 对比例Comp1和Comp2:不含任何含锡催化剂(Comp1)或含有市售非聚合型锡催化剂,即含有二月桂酸二丁基锡作为单体型锡催化剂的产品**Durastab®** LT-2DBTDL(Comp2)的对比涂料组合物的制备

[0185] 将表1中所列的成分添加到混合杯中并混合以获得对比例Comp1和Comp2。

[0186] 表1:本发明的实施例A、B和C和对比例Comp1和Comp2

涂料组合物实施例 (以克计的质量)					
成分	Comp1	Comp2	A	B	C
实施例3的聚(甲基)丙烯酸酯多元醇	13.19	13.19	13.19	13.19	13.19
<b>Desmodur®</b> PL350 MPA/SN	10.98	10.98	10.98	10.98	10.98
<b>BYK®</b> 325	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>Durastab®</b> LT-2 DBTDL	-	0.17	-	-	-
实施例 2A	-	-	0.39	-	-
实施例 2B	-	-	-	0.45	-
实施例 2C	-	-	-	-	0.45
<b>Solvesso®</b> 100	8.95	8.95	8.95	8.95	8.95

[0187] 5.应用和性能

[0188] 在制备后立即(初始)和在24°C或40°C下储存1个月后测量实施例A、B和C以及Comp1和Comp2的粘度。此外,测量固化起始温度E'和Tan Delta。所有测量根据上文公开的方法进行。结果显示在表2中。

[0189] 表2:催化剂性能表

实施例/ 对比例	初始粘 度(cps)	在 24°C下的 1 个月粘度 (cps)	在 40°C下的 1 个月粘度 (cps)	固化起始温度(°C)	
				E'	Tan Delta
Comp1	150.0	223.7	309.9	-	-
Comp2	100.5	540.3	1482	112.6	112.8
实施例 A	143.4	205.9	-	109.5	110.4
实施例 B	145.9	225.7	790	114.0	114.7
实施例 C	132.2	249.7	552	102.7	107.2