

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Januar 2019 (17.01.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2019/011957 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/79 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01)  
C08G 18/24 (2006.01) C07F 7/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/068733

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2018 (11.07.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
17180886.8 12. Juli 2017 (12.07.2017) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen  
(DE).

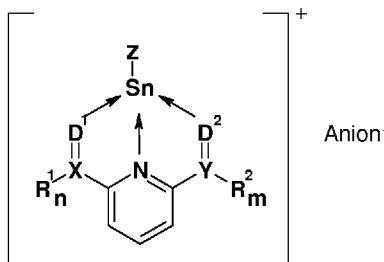
(72) Erfinder: RICHTER, Frank; Heymannstr. 40, 51373 Leverkusen (DE). WEIKARD, Jan; Tempelhofer Str. 39, 51375 Leverkusen (DE). JURKSCHAT, Klaus; Buggestr. 17, 44379 Dortmund (DE). GLOWACKI, Britta; Somborner Str. 180, 44894 Bochum (DE). ALNASR, Hazem; Universitätsstr. 19, 45141 Essen (DE). PLATZEK, Andre; Am Bahnhof Tierpark 20, 44225 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: INORGANIC TIN COMPOUNDS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANORGANISCHE ZINNVERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG



(1)

(57) Abstract: The invention relates to inorganic tin compounds according to formula I, in which: R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, independently of each other, stand for identical or different radicals selected from the group consisting of H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl)<sub>2</sub> and N(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl)<sub>2</sub>, wherein the radicals differing from H are each unsubstituted or substituted, and/or are interrupted by one or more heteroatoms selected from the group consisting of oxygen, sulphur, nitrogen and silicon; n stands for the number 1 or 2 depending on X; m stands for the number 1 or 2 depending on Y; Z stands for halide, carboxylate, alcoholate or sulphonate; X and Y, independently of each other, stand for identical or different atoms selected from the group consisting of the atoms C, P and S; D<sup>1</sup> and D<sup>2</sup>, independently of each other, stand for identical or different radicals selected from the group consisting of O, S and NR<sup>3</sup>, where R<sup>3</sup> stands for identical or different substituents selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl and C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, and wherein R<sup>3</sup> is not a phenyl radical, which is substituted at the 2,6 position by organic radicals different from H, and anion<sup>-</sup> stands for SnZ<sub>3</sub><sup>-</sup> or Z. The invention also relates to the use of inorganic tin compounds, in particular as catalysts for the reaction of isocyanate groups with groups reactive to isocyanate groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft anorganische Zinnverbindungen gemäß der Formel I, in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl)<sub>2</sub> und N(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl)<sub>2</sub>, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen, n in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht, m in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht, Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht, X und Y



WO 2019/011957 A1

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen, D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und NR<sup>3</sup> stehen, wobei R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl steht und wobei R<sup>3</sup> kein Phenylrest ist, der an 2,6-Position durch von H verschiedene organische Reste substituiert ist, und Anion<sup>-</sup> für SnZ<sup>3-</sup> oder Z steht. Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Verwendung anorganischer Zinnverbindungen, insbesondere als Katalysatoren für die Reaktion von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen.

### Anorganische Zinnverbindungen und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue anorganische Zinnverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere als Katalysatoren für die Reaktion von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Weitere Gegenstände sind eine Zusammensetzung  
5 enthaltend anorganische Zinnverbindungen und in Anwesenheit dieser anorganischen Zinnverbindungen erhältliche Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte.

Polyurethanbeschichtungen sind seit langem bekannt und werden in vielen Bereichen eingesetzt. Sie werden in der Regel aus einer Polyisocyanat- und einer Hydroxylkomponente durch Vermischen unmittelbar vor der Applikation hergestellt (Zwei-Komponenten-Technologie oder  
10 auch 2K-Technologie). Für lichtechte Beschichtungen werden in der Regel Polyisocyanatkomponenten auf Basis aliphatischer Polyisocyanate eingesetzt, die im Vergleich zu Produkten mit aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen deutlich langsamer mit der Hydroxylkomponente in Reaktion treten. In den meisten Fällen muss daher die Reaktion katalysiert werden. Zusätzlich wird, wo das möglich ist, zur weiteren Beschleunigung der Reaktion erwärmt. Als  
15 Katalysator haben sich dabei organische Zinnverbindungen, insbes. Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) bewährt. Diese haben den generellen Nachteil eines ungünstigen ökologischen Profils, was u.a. bereits dazu geführt hat, die Stoffklasse der Organozinnverbindungen aus Schiffsanstrichstoffen, denen sie als Biozid beigemischt wurden, vollständig zu verbannen.

Ein genereller Nachteil der 2K-Technologie ist es, dass die NCO-OH-Reaktion bereits bei Zimmertemperatur langsam, katalysiert deutlich schneller abläuft, was dazu führt, dass für die  
20 Verarbeitung der fertig formulierten Mischung eines derartigen 2K-Systems nur ein zeitlich enges Verarbeitungszeitfenster zur Verfügung steht (Topfzeit), welches durch die Anwesenheit des Katalysators weiter verkürzt wird.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Katalysatoren zu entwickeln, die die  
25 Vernetzungsreaktion bei der Bereitung der 2K-Mischung kaum, nach Applikation aber deutlich beschleunigen (latente Katalysatoren) und die nicht auf Organozinnverbindungen basieren. Organozinnverbindungen sind dabei alle Verbindungen, die mindestens eine Sn-C-Bindung aufweisen.

Beispiele für derartige Katalysatoren, ihre Herstellung und katalysierte Polyurethansysteme sind  
30 beispielsweise den WO 2011/051247 A1, WO 2014/048879 A1, WO 2014/048854 A1, WO 2014/131750 A1, EP 2 990 381 A1 zu entnehmen.

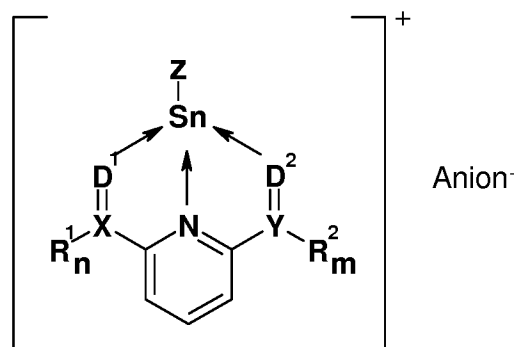
- 2 -

Ein genereller Nachteil dieser Verbindungen und Systeme ist es, das bei der Synthese der anorganischen Zinnverbindungen der o.g. Art entweder sehr lange Reaktionszeiten, hochsiedende Lösemittel oder Zinn-IV-halogenide, insbesondere Zinntetrachlorid, zum Einsatz kommen und das aus der Reaktion des Zinn-IV-halogenides resultierende, Halogen-haltige Nebenprodukt abgetrennt werden muss.

Günstiger wären Verbindungen bzw. Zusammensetzungen, die diese Nachteile nicht aufweisen und beispielsweise die katalytisch aktive Spezies "in situ", d.h. beim Zusammengeben der beiden Komponenten des 2K-Reaktivsystemes, bilden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wurde durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen anorganischen Zinnverbindungen gemäß der Formel I, der erfindungsgemäßen Verwendung, der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gelöst.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I,



15 (Formel I),

in welcher

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $O$ - $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $O$ - $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $O$ - $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $N$ ( $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl) $_2$ ,  $N$ ( $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl) $_2$  und  $N$ ( $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl) $_2$ , wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,

$n$  in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,

$m$  in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,

25 Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,

– 3 –

X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,

5 D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und NR<sup>3</sup> stehen, wobei R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl steht und wobei R<sup>3</sup> kein Phenylrest ist, der an 2,6-Position durch von H verschiedene organische Reste substituiert ist, und

Anion<sup>-</sup> für SnZ<sub>3</sub><sup>-</sup> oder Z<sup>-</sup> steht.

10 Bevorzugt bedeuten erfindungsgemäß die Ausdrücke „umfassend“ oder „enthaltend“, „im Wesentlichen bestehend aus“ und besonders bevorzugt „bestehend aus“.

Vorliegend werden die Begriffe Alkoholat und Alkoxid synonym füreinander verwendet.

Vorliegend sind als mögliche Substituenten der von H verschiedenen Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> =O, -OR, =N-R, -NR<sub>2</sub>, =S, -SR und/oder -SiR<sub>3</sub>, wobei die Reste R beliebig gewählt werden können, bevorzugt.

15 Vorliegend sind als mögliche unterbrechende Heteroatome der von H verschiedenen Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> -O-, >NR, -S- und/oder -Si(R<sub>2</sub>)-, wobei die Reste R beliebig gewählt werden können, bevorzugt.

Vorliegend wird unter dem Begriff „n in Abhängigkeit von X“ verstanden, dass n für X gleich C die Zahl 1 ist, für X gleich P die Zahl 2 ist und für X gleich S die Zahl 1 ist.

20 Vorliegend wird unter dem Begriff „m in Abhängigkeit von Y“ verstanden, dass m für Y gleich C die Zahl 1 ist, für Y gleich P die Zahl 2 ist und für Y gleich S die Zahl 1 ist.

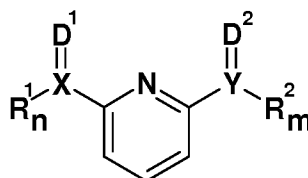
In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl)<sub>2</sub> und N(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl)<sub>2</sub>,  
25 bevorzugt unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl)<sub>2</sub> und N(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl)<sub>2</sub> stehen, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind.

– 4 –

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen  $D^1$  und  $D^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O und S.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht Z für Halogenid oder Sulfonat, bevorzugt für Chlorid sowie Perfluoralkylsulfonat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $CF_3SO_3$  bis  
5  $C_8F_{17}SO_3$ .

Verbindungen gemäß der Formel I sind überraschenderweise durch einfache Reaktion der Verbindungen gemäß der Formel II,



(Formel II),

in der  $R^1$ ,  $R^2$ , n, m, X, Y,  $D^1$  und  $D^2$  die bei Formel I aufgeführte Bedeutung haben, mit Zinn-II-salzen der Formel  $SnZ_2$  zugänglich, wobei Z auch die bei Formel I aufgeführte Bedeutung hat.  
10

Das Prinzip der Autoionisation durch Reaktion geeignet substituierter Donorliganden mit zweiwertigen Verbindungen des Zinns oder Germaniums ist bekannt (*J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4998-5003 und darin zitierte Literatur). Allerdings legen die bekannten Veröffentlichungen die Vermutung nahe, dass es zur Stabilisierung derartiger Verbindungen sterisch anspruchsvoller  
15 Substituenten an den Donoratomen  $D^1$  und/oder  $D^2$  in Formel I bedarf, z. B. des in *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4998-5003 beschriebenen 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten.

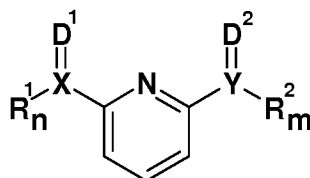
Die bekannten Verbindungen des Standes der Technik sind nur sehr aufwändig herstellbar und für einen breiten Einsatz in der industriellen Praxis zu teuer. Die Option, das Prinzip der Autoionisation für die Bereitstellung, ggf. thermolatenter, 2K-Polyurethansysteme zu nutzen, ist  
20 bisher völlig unbekannt.

Die erfindungsgemäßen Zinn-II-salze weisen diese Nachteile nicht auf und sind beispielsweise durch einfaches Zusammengeben (in einem geeigneten Lösemittel) oder vorgelöst in den beiden Reaktivkomponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. des erfindungsgemäßen 2K-Polyurethan-Reaktivsystems von zwei Äquivalenten Zinn-II-chlorid mit einem Äquivalent eines  
25 Derivates (Ester, Amid) der wohlfeilen 2,6-Dipicolinsäure erhältlich. Unter den beiden Reaktivkomponenten wird vorliegend als erste Komponente, eine Komponente A) verstanden, die mindestens eine Isocyanatgruppen aufweisende Verbindung umfasst und als zweite Komponente, eine Komponente B) verstanden, die mindestens eine NCO-reaktive Verbindung umfasst.

- 5 -

Geeignete und bevorzugte Verbindungen für diese Komponenten sind im weiteren Verlauf der Beschreibung genannt.

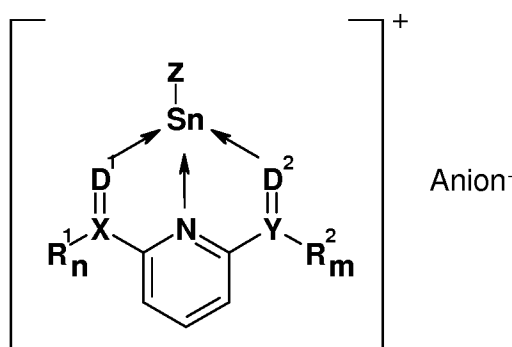
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen, anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I, umfassend die  
5 Umsetzung mindestens einer Verbindung gemäß der Formel II,



(Formel II),

in welcher  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $D^1$  und  $D^2$  die vorstehend für Formel I aufgeführte Bedeutung haben, mit mindestens einem Zinn-II-salz der Formel  $SnZ_2$ , wobei  $Z$  die vorstehend für Formel I aufgeführte Bedeutung hat. Die in den jeweils bevorzugten Ausführungsformen der  
10 erfindungsgemäßen anorganischen Zinnverbindungen angegebenen Definitionen für  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $D^1$ ,  $D^2$  und  $Z$  sind auch für die Formel II bzw. für die Zinn-II-salze der Formel  $SnZ_2$  als bevorzugte Varianten und stellen somit weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

Überraschenderweise eignen sich die so erhaltenen, erfindungsgemäßen, anorganischen  
15 Zinnverbindungen unter anderem hervorragend als Katalysatoren für die Polyurethanherstellung. Somit ist die Verwendung wenigstens einer erfindungsgemäßen, anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I oder wenigstens einer anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel III,



(Formel III),

in welcher

20  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,

- 6 -

- O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl)<sub>2</sub> und N(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl)<sub>2</sub>, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,
- 5 n in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,  
 m in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,  
 Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,  
 X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,
- 10 D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und NR<sup>3</sup> stehen, wobei R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl steht, und
- 15 Anion<sup>-</sup> für SnZ<sub>3</sub><sup>-</sup> oder Z<sup>-</sup> steht als Katalysator der Reaktion von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen werden im Folgenden auch als NCO-reaktive Gruppen bezeichnet.

- Generell kann die eingesetzte Menge der Katalysatoren über einen breiten Bereich frei gewählt werden. Darüber hinaus weisen sie bei geeigneter Dosierung den Effekt der Thermolatenz auf.
- 20 Unter Thermolatenz versteht man hierbei, dass die zu katalysierende Reaktion trotz Gegenwart des Katalysators erst bei Erreichen bzw. Überschreiten einer bestimmten Temperatur schneller abläuft und sich das Reaktionssystem unterhalb dieser "Schalttemperatur" nahezu so verhält, als wäre kein Katalysator zugegen. Diese vorstehend genannte, geeignete Dosierung kann vom Fachmann in einfachen Vorversuchen bestimmt werden und kann sich je nach gewählter anorganischer
- 25 Zinnverbindung und Polyurethanrezeptur geringfügig variieren. Falls gewünscht, kann der Effekt der Thermolatenz auch durch eine höhere Katalysatorkonzentration unterdrückt werden.

- Die Synthese der entsprechenden Katalysatoren entsprechend Formel I ist sehr einfach und erfolgt beispielsweise *i*) durch Zugabe der Liganden zu einer Suspension von SnZ<sub>2</sub> in einem geeigneten Lösemittel oder *ii*) vorgelöst in den beiden Komponenten des 2K-Polyurethan-Reaktivsystems. Aus
- 30 den nach Verfahrensweise *i*) erhaltenen Lösungen fallen die entsprechenden Reaktionsprodukte nach Aufbewahrung bei 0 bis 20 °C als kristalline Feststoffe aus, wird gemäß *ii*) verfahren, erfolgt keine Separierung des Katalysators ("in situ" Arbeitsweise, s. z.B. Bsp. 11). Die als Liganden verwendeten Pyridin-Derivate sind entweder kommerziell erhältlich bzw. entsprechend

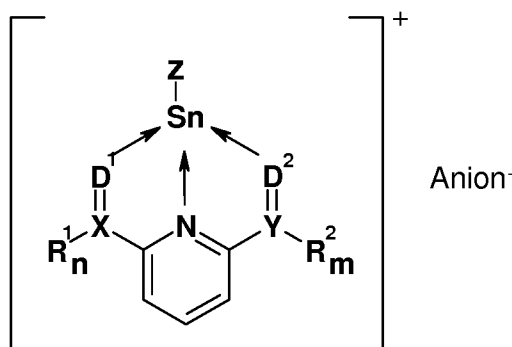
- 7 -

verschiedener Literaturvorschriften (Y. Belabassi, S. Alzghari, J.-L. Montchamp, J. Organomet. Chem. 2008, 693, 3171. B. R. Kim, H.-G. Lee, S.-B. Kang, G. H. Sung, J.-J. Kim, J. K. Park, S.-G. Lee, Y.-J. Yoon, Synthesis 2012, 44, 42–50) in guten bis exzellenten Ausbeuten zugänglich. Anorganische Zinnverbindungen gemäß der Formel III lassen sich beispielsweise auf dem gleichen

5 Wege erhalten.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung, enthaltend

- mindestens ein aliphatisches, cycloaliphatisches, araliphatisches und/oder aromatisches Polyisocyanat,
- mindestens eine NCO-reaktive Verbindung, und
- 10 - mindestens eine erfindungsgemäße, anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I oder mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel III,



(Formel III),

in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl)<sub>2</sub> und N(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl)<sub>2</sub>, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,

15

20

n in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,

m in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,

Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,

X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,

25

– 8 –

- D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und NR<sup>3</sup> stehen, wobei R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl steht, und
- 5 Anion<sup>-</sup> für SnZ<sub>3</sub><sup>-</sup> oder Z<sup>-</sup> steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt die Zusammensetzung in Form eines Zwei-Komponenten-Systems vor, welches eine Komponente A) enthält, die wenigstens das mindestens eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Polyisocyanat umfasst und eine Komponente B) enthält, die wenigstens die

10 mindestens eine NCO-reaktive Verbindung umfasst, wobei die mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I oder die mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel III in der Komponente A) und/oder der Komponente B) enthalten ist.

Alternativ oder in Ergänzung, bevorzugt alternativ zur direkten Zugabe der mindestens einen anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I oder der mindestens einen anorganischen

15 Zinnverbindung gemäß der Formel III zur erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. des Zwei-Komponenten-Systems können die Verbindungen der Formel I oder III auch "in situ" gebildet werden. Besonders bevorzugt ist hierbei, dass die Komponente A) eine der beiden für die "in situ" Katalysatorsynthese nötigen Komponenten, bevorzugt das Zinn-freie Derivat gemäß der Formel II, enthält und die Komponente B) die entsprechend andere für die "in situ" Katalysatorsynthese

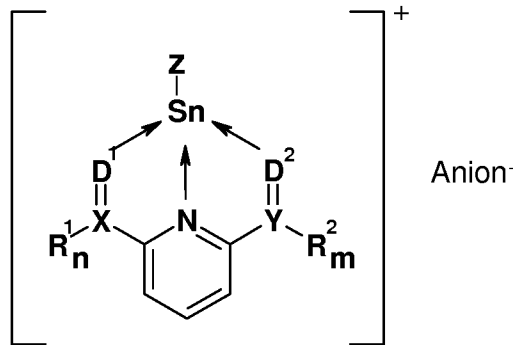
20 nötige Komponente, bevorzugt das Zinn-Derivat SnZ<sub>2</sub>, enthält.

Die vorstehenden Zwei-Komponenten-Systeme sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich oder erhalten aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder aus

- 25 a) mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanat,
- b) mindestens einer NCO-reaktiven Verbindung,
- c) mindestens einer erfindungsgemäßen, anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I oder mindestens einer anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel
- 30 III,

- 9 -



(Formel III),

in welcher

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $O$ - $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $O$ - $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $O$ - $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $N$ ( $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl)<sub>2</sub>,  $N$ ( $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl)<sub>2</sub> und  $N$ ( $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl)<sub>2</sub>, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,

$n$  in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,

$m$  in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,

Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,

X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,

$D^1$  und  $D^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und  $NR^3$  stehen, wobei  $R^3$  für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl und  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl steht, und

Anion<sup>-</sup> für  $SnZ_3^-$  oder  $Z^-$  steht,

wobei die anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I oder gemäß der Formel III vor oder während der Mischung des Polyisocyanats a) und der NCO-reaktiven Verbindung b) gebildet werden kann,

– 10 –

- d) gegebenenfalls weiteren von c) verschiedenen Katalysatoren und/oder Aktivatoren und
- e) gegebenenfalls Füllstoffen, Pigmenten, Additiven, Verdickern, Entschäumern und/oder anderen Hilfs- und Zusatzstoffen.
- 5 Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung, der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten in einer alternativen Ausführungsform zum Einsatz kommenden anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel III unterscheidet sich im Wesentlichen, bevorzugt nur dadurch von der anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I, dass die Maßgabe, dass  $R^3$  kein Phenylrest ist, der an 2,6-Position durch von H verschiedene  
10 organische Reste substituiert ist, entfällt. Anorganische Zinnverbindungen gemäß der Formel III sind bei diesen Gegenständen bevorzugt.

In weiteren, bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung, der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten stellen die jeweils bevorzugten Ausführungsformen der  
15 erfindungsgemäßen anorganischen Zinnverbindungen gemäß der in Formel I angegebenen Definitionen für  $R^1$ ,  $R^2$ , n, X, Y,  $D^1$ ,  $D^2$  und Z unabhängig voneinander weitere Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung, besonders auch der anorganischen Zinnverbindungen gemäß der Formel III dar.

Die für die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanen,  
20 geeigneten Polyisocyanate sind die dem Fachmann an sich bekannten organischen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül sowie Gemische davon. Die nachstehend aufgeführten Verbindungen sind ebenfalls als NCO-reaktive Verbindungen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geeignet. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Di- oder Triisocyanate,  
25 wie z.B. Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat (Pentamethylendiisocyanat, PDI), Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN), Bis(isocyanatomethyl)norboman (NBDI), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) ( $H_{12}$ MDI), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,3- sowie 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan ( $H_6$ XDI), 1,5-Naphthalindiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan (2,2'-, 2,4'- und 4,4'-MDI oder Mischungen daraus), Diisocyanatomethylbenzol  
30 (2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, TDI) und technische Gemische der beiden Isomeren sowie 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI), 1,4-Paraphenylenendiisocyanat (PPDI) sowie Cyclohexyldiisocyanat (CHDI) und die aus vorgenannten, einzeln oder in Mischung erhältlichen, höhermolekularen Oligomeren mit Biuret-, Uretidion-,

– 11 –

Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Allophanat-, Urethan- sowie Carbodiimid/Uretonimin-Struktureinheiten. Bevorzugt werden Polyisocyanate auf Basis aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate eingesetzt.

Die Polyisocyanatkomponente kann in einem geeigneten Lösemittel vorliegen und optional eine  
5 der beiden für die "in situ" Katalysatorsynthese nötigen Komponenten, bevorzugt das Zinn-freie  
Derivat gemäß der Formel II, enthalten. Geeignete Lösemittel sind solche, die eine ausreichende  
Löslichkeit der Polyisocyanatkomponente aufweisen und frei von gegenüber Isocyanaten reaktiven  
Gruppen sind. Beispiele für solche Lösemittel sind Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon,  
Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Diisobutylketon, Ethylacetat, n-Butylacetat,  
10 Ethylenglykoldiacetat, Butyrolacton, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, N,N-  
Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Methylal,  
Ethylal, Butylal, 1,3-Dioxolan, Glycerolformal, Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan,  
Solventnaphtha, 2-Methoxypropylacetat (MPA).

Die Polyisocyanatkomponente kann darüber hinaus übliche Hilfs- und Zusatzmittel, wie z.B.  
15 Rheologieverbesserer (zum Beispiel Ethylencarbonat, Propylencarbonat, dibasische Ester,  
Zitronensäureester), Stabilisatoren (zum Beispiel Brønsted- und Lewis-Säuren, wie beispielsweise  
Salzsäure, Benzoylchlorid, Phosphonsäuren sowie deren saure Ester, Phosphansäuren sowie deren  
saure Ester und Phosphinsäuren, weiterhin Adipinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Traubensäure  
oder Zitronensäure), UV-Schutzmittel (zum Beispiel 2,6-Dibutyl-4-methylphenol),  
20 Hydrolyseschutzmittel (zum Beispiel sterisch gehinderte Carbodiimide), Emulgatoren sowie  
Katalysatoren (zum Beispiel Trialkylamine, Diazabicyclooctan, Zinndioctoat, Dibutylzinndilaurat,  
N-Alkylmorpholin, Blei-, Zink-, Zinn-, Calcium-, Magnesiumoctoat, die entsprechenden  
Naphthenate und p-Nitrophenolat und/oder auch Quecksilberphenylneodecanoat) und Füllstoffe  
(zum Beispiel Kreide), gegebenenfalls in das/den später zu bildende/n Polyurethan/Polyharnstoff  
25 einbaufähige Farbstoffe (die also über Zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome verfügen) und/oder  
Farbpigmente enthalten.

Als NCO-reaktive Verbindungen können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen eingesetzt  
werden, welche eine mittlere OH-, SH- bzw. NH-Funktionalität von mindestens 1,5 aufweisen. Die  
nachstehend aufgeführten Verbindungen sind ebenfalls als NCO-reaktive Verbindungen in der  
30 erfindungsgemäßen Zusammensetzung geeignet. In beiden Fällen kann die „NCO-reaktive  
Komponente“ optional eine der beiden für die "in situ" Katalysatorsynthese nötigen Komponenten,  
bevorzugt das Zinn-Derivat  $\text{SnZ}_2$ , enthalten. Geeignete NCO-reaktive Verbindungen sind  
beispielsweise niedermolekulare Dirole (z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-  
Butandiol), Triole (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan) und Tetraole (z.B. Pentaerythrit) sein,

weiterhin niedermolekulare Di-, Tri- oder Polythiole wie z.B. 1,2-Ethandithiol, 1,1-Propandithiol, 1,2-Propandithiol, 1,3-Propandithiol, 2,2-Propandithiol, 1,4-Butandithiol, 2,3-Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,2,3-Propantrithiol, 1,1-Cyclohexandithiol, 1,2-Cyclohexandithiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-dithiol, 3,4-Dimethoxybutan-1,2-dithiol und 2-Methylcyclohexan-2,3-dithiol, Etherthiole, wie z. B. 2-Methoxyethanthiol, 2-Ethoxyethanthiol, 2-Butoxyethanthiol, 2-(3-Methylbutoxy)ethanthiol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanthiol, Bis(2-mercaptoethyl)ether, 2,5,8,11-Tetraoxatridecane-13-thiol, 2,5,8,11,14-pentaoxahexadecane-16-thiol, 2,5,8,11,14,17-hexaoxonadecane-19-thiol und/oder 2,5,8,11,14,17,20-heptaoxadocosane-22-thiol, Thioethergruppen enthaltende Polythiole, wie z. B. 2,4-Dimercapto-methyl-1,5-dimercapto-3-thiapentan, 4-Mercaptomethyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan, 4,8-Dimercapto-methyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-Dimercapto-methyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 5,7-Dimercapto-methyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 5,6-Bis-(mercaptoethylthio)-1,10-dimercapto-3,8-dithiadecan, 4,5-Bis-(mercaptoethylthio)-1,10-dimercapto-3,8-dithiadecan, Tetrakis(mercaptomethyl)methan, 1,1,3,3-Tetrakis(mercaptomethylthio)propan, 1,1,5,5-Tetrakis(mercaptomethylthio)-3-thiapentan, 1,1,6,6-Tetrakis(mercaptomethylthio)-3,4-dithia-hexan, 2-Mercaptoethylthio-1,3-dimercapto-propan, 2,3-Bis(mercaptoethylthio)-1-mercapto-propan, 2,2-Bis(mercaptomethyl)-1,3-dimercapto-propan, Bis(mercaptomethyl)sulfid, Bis(mercaptomethyl)disulfid, Bis(mercaptoethyl)sulfid, Bis(mercaptoethyl)disulfid, Bis(mercaptopropyl)sulfid, Bis(mercaptopropyl)disulfid, Bis(mercaptomethylthio)methan, Tris(mercaptomethylthio)methan, Bis(mercaptoethylthio)methan, Tris(mercaptoethylthio)methan, Bis(mercaptopropylthio)methan, 1,2-Bis(mercaptomethylthio)ethan, 1,2-Bis(mercaptoethylthio)ethan, 2-Mercaptoethylthio)ethan, 1,3-Bis(mercaptomethylthio)propan, 1,3-Bis(mercaptopropylthio)propan, 1,2,3-Tris(mercaptomethylthio)propan, 1,2,3-Tris(mercaptoethylthio)propan, 1,2,3-Tris(mercaptopropylthio)propan, Tetrakis(mercaptomethylthio)methan, Tetrakis(mercaptoethylthiomethyl)methan, Tetrakis(mercaptopropylthiomethyl)methan, 2,5-Dimercapto-1,4-dithian, 2,5-Bis(mercaptomethyl)-1,4-dithian und dessen gemäß JP-A 07118263 erhältliche Oligomere, 1,5-Bis(mercaptopropyl)-1,4-dithian, 1,5-Bis(2-mercaptoethylthiomethyl)-1,4-dithian, 2-Mercaptomethyl-6-mercapto-1,4-dithiacycloheptan, 2,4,6-Trimercapto-1,3,5-trithian, 2,4,6-Trimercaptomethyl-1,3,5-trithian und 2-(3-Bis(mercaptomethyl)-2-thiapropyl)-1,3-dithiolan, Polyesterthiole, wie z. B. Ethyl-2-mercaptoacetat, Propyl-2-mercaptoacetat, Ethylenglycol-bis(2-mercaptoacetat), Ethylenglycol-bis(3-mercaptopropionat), Diethylenglycol(2-mercaptoacetat), Diethylenglycol(3-mercaptopropionat), 2,3-Dimercapto-1-propanol(3-mercaptopropionat), 3-Mercapto-1,2-propandiol-bis(2-mercapto-acetat), 3-Mercapto-1,2-propandiol-bis(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-tris(2-mercapto-acetat), Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat), Trimethylolethan-tris(2-mercaptoacetat), Tri-methylol-ethan-tris(3-mercaptopropionat), Pentaerythrit-tetrakis(2-mercaptoacetat), Pentaerythrit-tetrakis(3-mercaptopropionat), Glycerin-tris(2-mercaptoacetat), Glycerin-tris(3-mercaptopropionat), 1,4-

– 13 –

Cyclohexandiol-bis(2-mercaptoacetat), 1,4-Cyclohexandiol-bis(3-mercaptopropionat), Hydroxymethylsulfid-bis(2-mercaptoacetat), Hydroxymethylsulfid-bis(3-mercaptopropionat), Hydroxyethyl-sulfid(2-mercaptoacetat), Hydroxyethylsulfid(3-mercaptopropionat), Hydroxymethyldisulfid(2-mercaptoacetat), Hydroxymethyldisulfid(3-mercaptopropionat), (2-Mercaptoethylester)thioglycolat, Bis(2-mercaptoethylester)thiodipropionat und Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate, aromatische Thioverbindungen, wie z. B. 1,2-Dimercaptobenzol, 1,3-Dimercaptobenzol, 1,4-Dimercaptobenzol, 1,2-Bis(mercaptomethyl)benzol, 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol, 1,2-Bis(mercaptoethyl)benzol, 1,4-Bis(mercaptoethyl)benzol, 1,2,3-Trimercaptobenzol, 1,2,4-Trimercaptobenzol, 1,3,5-Trimercaptobenzol, 1,2,3-Tris(mercaptomethyl)benzol, 1,2,4-Tris(mercaptomethyl)benzol, 1,3,5-Tris(mercaptomethyl)benzol, 1,2,3-Tris(mercaptoethyl)benzol, 1,3,5-Tris(mercaptoethyl)benzol, 1,2,4-Tris(mercaptoethyl)benzol, 2,5-Toluoldithiol, 3,4-Toluoldithiol, 1,4-Naphthalindithiol, 1,5-Naphthalindithiol, 2,6-Naphthalindithiol, 2,7-Naphthalinithiol, 1,2,3,4-Tetramercaptobenzol, 1,2,3,5-Tetraercapto-benzol, 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol, 1,2,3,4-Tetrakis(mercaptomethyl)benzol, 1,2,3,5-Tetrakis(mercaptomethyl)benzol, 1,2,4,5-Tetrakis(mercaptomethyl)benzol, 1,2,3,4-Tetrais(mercaptoethyl)benzol, 1,2,3,5-Tetrakis(mercaptoethyl)benzol, 1,2,4,5-Tetrakis(mercaptoethyl)benzol, 2,2'-Dimercaptobiphenyl und 4,4'-Dimercaptobiphenyl sowie Hydroxythiole, wie z. B. 2-Mercaptoethanol, 3-Mercapto-1-propanol, 2-Mercapto-1-propanol, 1-Mercapto-2-propanol, 4-Mercapto-1-butanol, 1-Mercaptobutan-2-ol, 6-Mercapto-1-Hexanol, 8-Mercapto-1-octanol, 9-Mercapto-1-nonanol, 11-Mercapto-1-undecanol, 1-Mercaptododecan-2-ol, 16-Mercapto-1-hexadecanol, 1-Mercaptohexadecan-2-ol, 1,3-Dimercapto-2-propanol, 2,3-Dimercaptopropanol, Dithioerythritol, 2-Mercaptoethoxyethanol und 2-Hydroxyethylmercaptoacetat, außerdem kurzkettige Polyamine aber auch höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen wie Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polysiloxanpolyole, Polyamine und Polyetherpolyamine sowie Polybutadienpolyole. Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen unter Basenkatalyse oder Einsatz von Doppelmetallcyanidverbindungen (DMC-Verbindungen) zugänglich. Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung von Polyetherpolyolen sind beispielsweise einfache, niedermolekulare Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Starter-Moleküle. Bevorzugte Starter-Moleküle zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Alkoxylierung, insbesondere nach dem DMC-Verfahren, sind insbesondere einfache Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3 und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren der nachstehend beispielhaft genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger modifizierter oder nicht modifizierter Alkohole. Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind insbesondere

Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierung eingesetzt werden können. Polyesterpolyole können in bekannter Weise durch Polykondensation von niedermolekularen Polycarbonsäurederivaten, wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, 5 Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Trimellithsäure, mit niedermolekularen Polyolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, 10 Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol, oder durch Ring-öffnende Polymerisation cyclischer Carbonsäureester, wie  $\epsilon$ -Caprolacton, hergestellt werden. Darüber hinaus lassen sich auch Hydroxycarbonsäurederivate, wie 15 beispielsweise Milchsäure, Zimtsäure oder  $\omega$ -Hydroxycapronsäure zu Polyesterpolyolen polykondensieren. Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäureenthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und durch 20 anschließende partielle Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Die Herstellung geeigneter Polyacrylatpolyole ist dem Fachmann an sich bekannt. Sie werden durch radikalische Polymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren oder durch radikalische Copolymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren mit gegebenenfalls anderen 25 olefinisch ungesättigten Monomeren, wie z.B. Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Styrol, Acrylsäure, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril erhalten. Geeignete Hydroxylgruppen aufweisende, olefinisch ungesättigte Monomere sind insbesondere 2-Hydroxyethyl-acrylat, 2-Hydroxyethyl-methacrylat, das durch Anlagerung von Propylenoxid an 30 Acrylsäure erhältliche Hydroxypropyl-acrylat-Isomerengemisch sowie das durch Anlagerung von Propylenoxid an Methacrylsäure erhältliche Hydroxypropyl-methacrylat-Isomerengemisch. Geeignete Radikalinitiatoren sind die aus der Gruppe der Azoverbindungen, wie zum Beispiel Azoisobutyronitril (AIBN), oder aus der Gruppe der Peroxide, wie beispielsweise Di-tert.-butylperoxid. Bevorzugt handelt es sich bei den NCO-reaktiven Verbindungen um die 35 höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen.

– 15 –

Die NCO-reaktive Komponente kann in einem geeigneten Lösemittel vorliegen. Geeignete Lösemittel sind solche, die eine ausreichende Löslichkeit der Komponente aufweisen. Beispiele für solche Lösemittel sind Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylisobutylketon, Methyloamylketon, Diisobutylketon, Ethylacetat, n-Butylacetat, Ethylenglykoldiacetat, Butyrolacton, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Methylal, Ethylal, Butylal, 1,3-Dioxolan, Glycerolformal, Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, Solventnaphtha, 2-Methoxypropylacetat (MPA). Darüber hinaus können die Lösemittel auch gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen tragen. Beispiele für solche Reaktivlösemittel sind solche, die eine mittlere Funktionalität gegenüber Isocyanaten reaktiver Gruppen von mindestens 1,8 aufweisen. Dies können beispielsweise niedermolekulare Diole (z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol), Triole (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan), aber auch niedermolekulare Diamine, wie zum Beispiel Polyasparaginsäureester, sein.

Das Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann in Gegenwart üblicher Rheologieverbesserer, Stabilisatoren, UV-Schutzmittel, Katalysatoren, Hydrolyseschutzmittel, Emulgatoren, Füllstoffe, gegebenenfalls einbaufähiger Farbstoffe (die also über Zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome verfügen) und/oder Farbpigmente durchgeführt werden. Möglich ist auch eine Zugabe von Zeolithen.

Bevorzugte Hilfs- und Zusatzmittel sind Treibmittel, Füllstoffe, Kreide, Ruß oder Zeolithe, Flammenschutzmittel, Farbpasten, Wasser, Mikrobenschutzmittel, Fließverbesserer, Thixotropiermittel, Oberflächenmodifizierungsmittel und Verzögerer bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte. Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe umfassen Entschäumer, Emulgatoren, Schaumstabilisatoren und Zellregler. Eine Übersicht ist in G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2<sup>nd</sup> Edition, Carl Hanser Verlag, München, 1994, Kap. 3.4., enthalten.

Die erfindungsgemäßen Systeme können in Lösung oder aus der Schmelze sowie bei Pulverlacken in fester Form mit Methoden wie Streichen, Rollen, Gießen, Spritzen, Tauchen, Wirbelschichtverfahren oder durch elektrostatische Sprühverfahren auf dem zu beschichtenden Gegenstand appliziert werden. Als Substrate eignen sich beispielsweise Werkstoffe wie Metalle, Holz, Kunststoffe oder Keramiken.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, ebenso wie die daraus erhältlichen Beschichtungen und die mit diesen Beschichtungen beschichteten Substrate.

– 16 –

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie jedoch auf diese einzuschränken.

### Beispiele

In den Beispielen sind alle Prozentangaben, soweit nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent zu verstehen.

Alle Reaktionen wurden unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Katalysatoren 1 - 3 wurden in praktisch quantitativer Ausbeute durch einfaches Zusammengeben eines Äquivalentes an 2,6-disubstituiertem Pyridinderivat der Formel II (soweit nicht kommerziell zugänglich, Synthese s. Y. Belabassi, S. Alzghari, J.-L. Montchamp, J. Organomet. Chem. 2008, 693, 3171. bzw. B. R. Kim, H.-G. Lee, S.-B. Kang, G. H. Sung, J.-J. Kim, J. K. Park, S.-G. Lee, Y.-J. Yoon, Synthesis 2012, 44, 42–50 und darin zitierte Literatur) mit zwei Äquivalenten wasserfreien Zinn-II-chlorids (Produkt der Fa. Aldrich, Taufkirchen, D) bei Zimmertemperatur und mehrstündigem Rühren in Toluol (Kat. 1, Pyridinderivat der Formel II mit  $R^1 = R^2 = O^iPr$ ,  $n = 2$ ,  $X = Y = P$ ,  $D^1 = D^2 = O$ ), Acetonitril (Kat.2, Pyridinderivat der Formel II mit  $R^1 = R^2 = OCH_3$ ,  $n = 1$ ,  $X = Y = C$ ,  $D^1 = D^2 = O$ ) bzw. Methanol (Kat.3, Pyridinderivat der Formel II mit  $R^1 = R^2 = N(C_2H_5)_2$ ,  $n = 1$ ,  $X = Y = C$ ,  $D^1 = D^2 = O$ ) sowie anschließender Entfernung des Lösemittels im Vakuum als farblose bis gelbe Pulver gewonnen.

Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) wurde von der Fa. TIB Chemicals, Mannheim, D, bezogen.

Die Katalysatormenge wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Aktivität der erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren und der Katalysatoren aus den Vergleichsbeispielen als mg Sn je kg Polyisocyanathärter (lösemittelfrei) (ppm) angegeben, wobei als Polyisocyanathärter das Handelsprodukt Desmodur® N 3300 der Fa. Covestro Deutschland AG, Leverkusen, D, und als Modellverbindung für die Isocyanat-reaktive Komponente („Poly'ol“) ein Äquivalent Triethylenglykolmonomethylether (bezogen auf die freien Isocyanatgruppen des Polyisocyanathärters, Produkt der Fa. Aldrich, Taufkirchen, D) im NCO:OH Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurden.

Bei der Berechnung des Katalysatorgehaltes in den erfindungsgemäßen Beispielen wurde immer auf das "kationische" Zinnatom abgestellt, d.h. sofern im Anion Zinn enthalten ist, wird es für diese Berechnung nicht berücksichtigt. Durch Zugabe von 10% n-Butylacetat (bezogen auf Desmodur® N 3300) wurde sichergestellt, über den gesamten Reaktionsverlauf hinreichend niedrigviskose Proben ziehen zu können, die eine genaue Erfassung des NCO-Gehaltes mittels Titration gemäß DIN EN ISO 11909:2007-05 gestatten. Der zu Beginn der Reaktion ohne jedwede NCO-OH-

– 17 –

Reaktion berechnete und auch titrimetrisch gefundene NCO-Gehalt wird zur besseren Vergleichbarkeit aller Versuche untereinander auf 100% normiert.

Vergleichsversuch 1 zeigt die Abnahme des NCO-Gehaltes der Mischung im unkatalysierten Fall anfangs bei 30°C, ab 120 min Reaktionszeit bei 50°C. Vergleichsversuch 2 zeigt die Abnahme des NCO-Gehaltes der Mischung im unkatalysierten Fall anfangs bei 30°C, ab 120 min Reaktionszeit bei 50°C wobei der Reaktionsmischung vor Reaktionsbeginn ca. 2000 ppm 2-Ethylhexansäure, bezogen auf das eingesetzte HDI-Polyisocyanat ohne Lösemittel, zugesetzt wurde. Die Vergleichsversuche 3 und 4 zeigen die Abnahme des NCO-Gehaltes der Mischung im DBTL-katalysierten Fall (20 ppm Sn auf Desmodur® N 3300) ohne bzw. mit Säurezugabe unter ansonsten identischen Bedingungen wie bei den Versuchen 1 und 2.

Wie man sieht, wird die mit DBTL katalysierte Reaktion deutlich stärker durch Säurezugabe beschleunigt als die unkatalysierte. Den erfindungsgemäßen Beispielen ist zu entnehmen, dass die NCO-OH-Reaktion bei 30°C mit den erfindungsgemäßen ionischen Zinn-II-Verbindungen kaum beschleunigt wird, wenn eine hinreichend geringe Katalysatorbeladung (hier: um 20 ppm Sn auf Desmodur® N 3300) gewählt wird. In Abhängigkeit von Katalysatortyp und -konzentration kann allerdings mit oder ohne Temperaturerhöhung auf 50°C eine an die jeweilige Anforderung maßgeschneiderte Reaktivität erzielt werden. Weiterhin ist durch Säurezugabe, wie auch bei den Vergleichsversuchen 3 und 4 mit DBTL, eine deutliche Beschleunigung der Reaktion bei sonst gleicher Katalysatorkonzentration zu verzeichnen.

Beispiel 11 zeigt, dass die Bildung des thermolatenten Katalysators auch "in situ" erfolgen kann, indem eine Lösung des Pyridinderivates der Formel II mit  $R^1 = R^2 = OCH_3$ ,  $n = 1$ ,  $X = Y = C$ ,  $D^1 = D^2 = O$  in der Isocyanatkomponente vorgelöst wird und die stöchiometrisch nötige Menge  $SnCl_2$  (2 Äquivalente auf Pyridinderivat der Formel II mit  $R^1 = R^2 = OCH_3$ ,  $n = 1$ ,  $X = Y = C$ ,  $D^1 = D^2 = O$ ) im Triethylglykolmonomethylether gelöst wird und anschließend beide (additivierten) Reaktivkomponenten vereinigt werden. Hinzu kommt, dass hierbei eine deutlich höhere Aktivität bei Temperaturerhöhung beobachtet wird, während die Thermolatenz kaum leidet, d.h. die erwünscht langsame Reaktion bei niedriger Temperatur nur unwesentlich stärker beschleunigt wird, als bei dem Versuch im Beispiel 7.

- 18 -

**Table 1:** Übersicht über die durchgeführten Versuche (Beispiele 1 bis 4: Vergleichsbeispiele, Beispiele 5 bis 11: erfindungsgemäß)

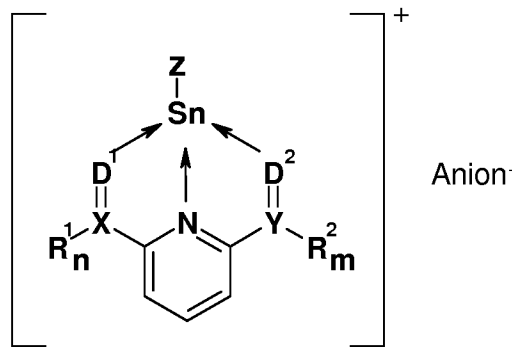
Bsp.-Nr.	Kat	Kat.-konz. <sup>1)</sup>	NCO-Gehalt der Mischung [normiert auf Ausgangswert = 100%] nach [min]									
			60	120	140	160	180	200	300	400	500	1000
1	ohne	0	99%	98%	96%	95%	94%	93%	92%	88%	85%	68%
2	ohne	0 <sup>2)</sup>	96%	95%	94%	93%	93%	92%	88%	80%	76%	55%
3	DBTL	20	90%	84%	80%	69%	58%	45%	18%	15%	5%	-
4	DBTL	20 <sup>2)</sup>	71%	56%	48%	36%	29%	23%	15%	9%	3%	-
5	Kat. 1	20	98%	96%	94%	89%	86%	80%	58%	42%	25%	-
6	Kat. 1	20 <sup>2)</sup>	98%	96%	89%	80%	73%	67%	39%	22%	5%	-
7	Kat. 2	20	97%	92%	89%	86%	84%	82%	60%	46%	28%	-
8	Kat. 2	20 <sup>2)</sup>	99%	97%	87%	80%	84%	73%	45%	22%	8%	-
9	Kat. 3	20	99%	97%	95%	92%	84%	77%	53%	35%	25%	-
10	Kat. 3	20 <sup>2)</sup>	96%	92%	87%	78%	70%	60%	28%	15%	5%	-
11	Kat. 2	20 <sup>3)</sup>	95%	91%	75%	53%	42%	29%	11%	-	-	-

<sup>1)</sup> Sn [ppm] auf Polyisocyanathärter; <sup>2)</sup> 2-Ethylhexansäure, ca. 2000 ppm auf Polyisocyanathärter;

<sup>3)</sup> Katalysator "in situ" gebildet.

**Patentansprüche**

1. Anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I,



(Formel I),

in welcher

5  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl, O- $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl) $_2$ ,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl) $_2$  und  $N(C_6$ - $C_{20}$ -Aryl) $_2$ , wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,

n in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,

m in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,

Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,

15 X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,

$D^1$  und  $D^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und  $NR^3$  stehen, wobei  $R^3$  für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl und  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl steht und wobei  $R^3$  kein Phenylrest ist, der an 2,6-Position durch von H verschiedene organische Reste substituiert ist, und

Anion<sup>-</sup> für  $SnZ_3^-$  oder  $Z^-$  steht.

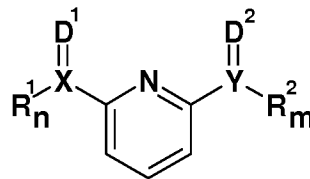
2. Anorganische Zinnverbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl, O- $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl) $_2$ ,  $N(C_1$ -

25

– 20 –

$C_{20}$ -Aralkyl)<sub>2</sub> und  $N(C_6-C_{20}$ -Aryl)<sub>2</sub>, bevorzugt unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl,  $N(C_1-C_8$ -Alkyl)<sub>2</sub>,  $N(C_1-C_{20}$ -Aralkyl)<sub>2</sub> und  $N(C_6-C_{12}$ -Aryl)<sub>2</sub> stehen, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind.

3. Anorganische Zinnverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O und S stehen.
4. Anorganische Zinnverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z für Halogenid oder Sulfonat, bevorzugt für Chlorid oder Perfluoralkylsulfonat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub> steht.
5. Verfahren zur Herstellung einer anorganischen Zinnverbindung, umfassend die Umsetzung mindestens einer Verbindung gemäß der Formel II,



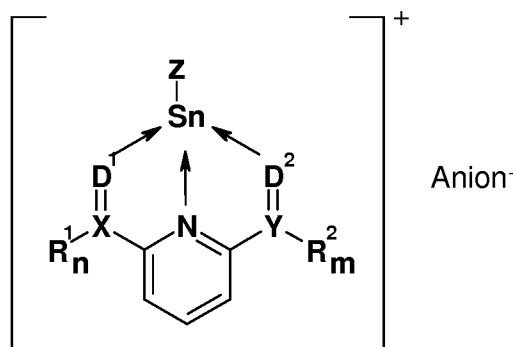
15

(Formel II),

in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n, m, X, Y, D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> die in einem der Ansprüche 1 bis 3 genannte Bedeutung haben, mit mindestens einem Zinn-II-salz der Formel SnZ<sub>2</sub>, wobei Z die in Anspruch 1 oder 4 genannte Bedeutung hat.

6. Verwendung wenigstens einer anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder wenigstens einer anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel III,

20



(Formel III),

– 21 –

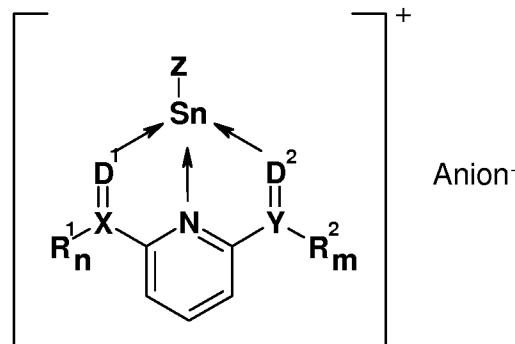
in welcher

- 5  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, O- $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl, O- $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl) $_2$ ,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl) $_2$  und  $N(C_6$ - $C_{20}$ -Aryl) $_2$ , wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,
- 10 n in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,
- m in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,
- Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,
- X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,
- 15  $D^1$  und  $D^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und  $NR^3$  stehen, wobei  $R^3$  für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl und  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl steht, und
- Anion<sup>-</sup> für  $SnZ_3^-$  oder  $Z^-$  steht,
- 20 als Katalysator der Reaktion von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen.

## 7. Zusammensetzung, enthaltend

- mindestens ein aliphatisches, cycloaliphatisches, araliphatisches und/oder aromatisches Polyisocyanat,
- mindestens eine NCO-reaktive Verbindung, und
- 25 - mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel III,

- 22 -



(Formel III),

in welcher

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $O$ - $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $O$ - $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl,  $O$ - $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl) $_2$ ,  $N(C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl) $_2$  und  $N(C_6$ - $C_{20}$ -Aryl) $_2$ , wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,

10  $n$  in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,

$m$  in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,

Z für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,

X und Y unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,

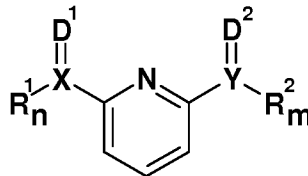
15  $D^1$  und  $D^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und  $NR^3$  stehen, wobei  $R^3$  für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Aralkyl und  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl steht, und

Anion $^-$  für  $SnZ_3^-$  oder  $Z^-$  steht.

20 8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Zwei-Komponenten-system ist, welches eine Komponente A) enthält, die wenigstens das mindestens eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Polyisocyanat umfasst und eine Komponente B) enthält, die wenigstens die mindestens eine NCO-reaktive Verbindung umfasst, wobei die mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I oder die mindestens eine anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel  
25 III in der Komponente A) und/oder der Komponente B) enthalten ist.

– 23 –

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Zwei-Komponenten-System ist, das als Komponente A) wenigstens das mindestens eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Polyisocyanat umfasst und als Komponente B) wenigstens die mindestens eine NCO-reaktive Verbindung umfasst, und die Komponente A) eine der beiden für die "in situ" Katalysatorsynthese nötigen Komponenten, bevorzugt das Zinn-freie Derivat gemäß der Formel II,

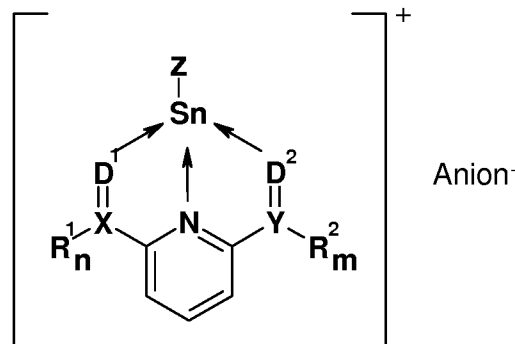


(Formel II),

- in welcher  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $D^1$  und  $D^2$  die in Anspruch 7 für die Formel III angegebene Bedeutung oder die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben, enthält und die Komponente B) die entsprechend andere für die "in situ" Katalysatorsynthese nötige Komponente, bevorzugt das Zinn-Derivat  $SnZ_2$ , wobei  $Z$  die in Anspruch 7 für die Formel III angegebene Bedeutung oder die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat, enthält.

10. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, erhältlich oder erhalten aus einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 oder aus
- mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanat,
  - mindestens einer NCO-reaktiven Verbindung,
  - mindestens einer anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder mindestens einer anorganischen Zinnverbindung gemäß der Formel III,

- 24 -



(Formel III),

in welcher

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, O-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl)<sub>2</sub> und N(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl)<sub>2</sub>, wobei die von H verschiedenen Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sind, und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silizium unterbrochen sind, stehen,
- $n$  in Abhängigkeit von X für die Zahl 1 oder 2 steht,
- $m$  in Abhängigkeit von Y für die Zahl 1 oder 2 steht,
- $Z$  für Halogenid, Carboxylat, Alkoholat oder Sulfonat steht,
- $X$  und  $Y$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Atome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Atomen C, P und S stehen,
- $D^1$  und  $D^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und NR<sup>3</sup> stehen, wobei R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl steht, und
- Anion<sup>-</sup> für SnZ<sub>3</sub><sup>-</sup> oder Z<sup>-</sup> steht,
- wobei die anorganische Zinnverbindung gemäß der Formel I oder gemäß der Formel III vor oder während der Mischung des Polyisocyanats a) und der NCO-reaktiven Verbindung b) gebildet werden kann,
- d) gegebenenfalls weiteren von c) verschiedenen Katalysatoren und/oder Aktivatoren und
- e) gegebenenfalls Füllstoffen, Pigmenten, Additiven, Verdickern, Entschäumern und/oder anderen Hilfs- und Zusatzstoffen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/068733

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/79</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/28</i> (2006.01)i; <i>C07F 7/22</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012220717 A1 (RICHTER FRANK [DE] ET AL) 30 August 2012 (2012-08-30) paragraphs [0015], [0037]; claims 15-25	1-10
A	AMIT PRATAP SINGH ET AL. "Lewis Base Mediated Autoionization of GeCl <sub>2</sub> and SnCl <sub>2</sub> " <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i> , US, Vol. 134, No. 10, 14 March 2012 (2012-03-14), pages 4998-5003 DOI: 10.1021/ja300563g ISSN: 0002-7863, XP055440115 figure 1; compound 2	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>28 September 2018</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 October 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Buestrich, Ralf</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/068733**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2012220717	A1	30 August 2012	CN	102574971	A	11 July 2012
				DE	102009051445	A1	05 May 2011
				DK	2493948	T3	04 November 2013
				EP	2493948	A1	05 September 2012
				ES	2435632	T3	20 December 2013
				HK	1172634	A1	23 October 2015
				JP	5615928	B2	29 October 2014
				JP	2013509473	A	14 March 2013
				KR	20120101360	A	13 September 2012
				RU	2012122000	A	10 December 2013
				US	2012220717	A1	30 August 2012
				WO	2011051247	A1	05 May 2011

---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/068733

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/79 C08G18/24 C08G18/28 C07F7/22  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08G C07F

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2012/220717 A1 (RICHTER FRANK [DE] ET AL) 30. August 2012 (2012-08-30) Absätze [0015], [0037]; Ansprüche 15-25 -----	1-10
A	AMIT PRATAP SINGH ET AL: "Lewis Base Mediated Autoionization of GeCl <sub>2</sub> and SnCl <sub>2</sub> ", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 134, Nr. 10, 14. März 2012 (2012-03-14), Seiten 4998-5003, XP055440115, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja300563g Abbildung 1; Verbindung 2 -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. September 2018	16/10/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Buestrich, Ralf
--	--

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/068733

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012220717 A1	30-08-2012	CN 102574971 A	11-07-2012
		DE 102009051445 A1	05-05-2011
		DK 2493948 T3	04-11-2013
		EP 2493948 A1	05-09-2012
		ES 2435632 T3	20-12-2013
		HK 1172634 A1	23-10-2015
		JP 5615928 B2	29-10-2014
		JP 2013509473 A	14-03-2013
		KR 20120101360 A	13-09-2012
		RU 2012122000 A	10-12-2013
		US 2012220717 A1	30-08-2012
		WO 2011051247 A1	05-05-2011
-----			