



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 32 439 T2** 2006.07.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 890 576 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 32 439.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 305 074.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **26.06.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.01.1999**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **23.11.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 7/22** (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
52031 P **09.07.1997** **US**

(73) Patentinhaber:
Arkema Inc., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
Seshadri, Sri Ram, Newtown, US; Honnick, William
David, Exton, US; Gitlitz, Melvin Hyman, Berwyn,
US

(54) Bezeichnung: **Organozinn-Katalysatoren, Herstellung und Verwendung**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf Organozinn-Katalysatoren, die Polymerproduktion mit Organozinn-Katalysatoren und die Herstellung von Organozinn-Katalysatoren gerichtet.

[0002] Katalysatoren werden üblicherweise in den Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen monomerer oder harzförmiger Materialien unter Bildung von Polymeren verwendet. Die Katalysatoren, polymerisierbaren Komponenten und andere Additive können in der Form von Beschichtungen, Partikeln, Gegenständen, Lösungen oder Dispersionen vorliegen. Die Zusammensetzungen können als "reine" Zusammensetzungen, d.h., in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder Trägern, als organische Lösungen oder als in Wasser dispergierte oder emulgierte Zusammensetzungen verarbeitet und polymerisiert werden. Jede Zusammensetzung weist ihre eigenen Stärken und Schwächen auf.

[0003] Die Chemie der polymerisierbaren Komponenten ist der Hauptfaktor bei der Auswahl eines zu verwendenden speziellen Katalysators. Jedoch ist es schwierig, die Eignung eines Katalysators ohne experimentelle Prüfung vorherzusagen. Häufig ist ein Katalysator, der zur Katalyse einer Art von Reaktion wirksam ist, d.h., zur Polyurethanpolymerbildung, zur Katalyse einer verschiedenen Art von Reaktion, d.h., zur Polymerisation von butyliertem Melamin, nicht gut geeignet. Wenn dementsprechend polyurethanbildende Reaktanten und Polyamin (z.B. melaminbildende Reaktanten) zu einer einzigen Formulierung vereinigt werden, werden zwei verschiedene Katalysatoren zugesetzt, einer für die Polyurethanbildungsreaktion und ein anderer für die Melaminbildungsreaktion, so dass zwei verschiedene Reaktionen gleichzeitig bei vernünftig vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen können.

[0004] Einige Polystannoxane sind bekannt und haben gezeigt, dass sie katalytische Aktivität für bestimmte Reaktionen aufweisen; dazu sei beispielsweise auf:

"Distannoxane as reverse micelle type catalyst; novel solvent effect on reaction rate of transesterification", Junzo Otera, Shingi Ioka; und Hitosi Nozaki, Journal of Organic Chemistry, 1989, 54, 4013–4014.

"Novel template effect of distannoxane catalysts in highly efficient transesterification and esterification", Juno Otera, Nobuhisa Dan-oh und Hitosi Noaki, Journal of Organic Chemistry, 1991, 56, 5307–5311.

[0005] Während Polystannoxane offenbart worden sind, erscheinen ihre Sulfonat-Derivate nicht im Stand der Technik. Beispielsweise offenbart die US-PS 2 720 507 eine große Vielzahl an Klassen von Organozinnverbindungen, die als Katalysatoren in der Herstellung von Polyestern als geeignet gelten. Jedoch werden Polystannoxansulfonate nicht offenbart.

[0006] Die US-PS 3 681 271 offenbart die Verwendung von Tristannoxanen als Katalysatoren in der Herstellung von Urethanschäumen. Es werden keine Organozinn-sulfonate offenbart.

[0007] Die US-PS 3 676 402 offenbart die Verwendung von Octaalkylstannoxanen als Katalysatoren in Urethansystemen, die blockierte Isocyanate umfassen. Organozinn-sulfonate werden nicht offenbart.

[0008] Die US-PS 3 194 770 offenbart die Verwendung einer großen Vielfalt an Klassen von Organozinnverbindungen, die als Katalysatoren in Härtungszusammensetzungen, insbesondere Schäumen, nützlich sind. Es werden Stannoxane offenbart, jedoch werden keine Polystannoxansulfonate offenbart.

[0009] Mononucleare (monomere) Organozinn-sulfonate sind als eine Stoffzusammensetzung offenbart worden, und ihre Verwendung als Polyurethanschäum-Katalysatoren ist ebenfalls offenbart worden. Beispielsweise offenbart die US-PS 3 095 434 einen weiten Bereich von Di- und Triorganozinn-sulfonaten und beschreibt deren Verwendung als Pestizide. Die Verwendbarkeit als Katalysatoren für Polyurethanschäume ist ebenfalls offenbart.

[0010] Die US-PS 4 286 073 beansprucht Di- und Trialkylzinn-sulfonate als Urethanschäum-Katalysatoren.

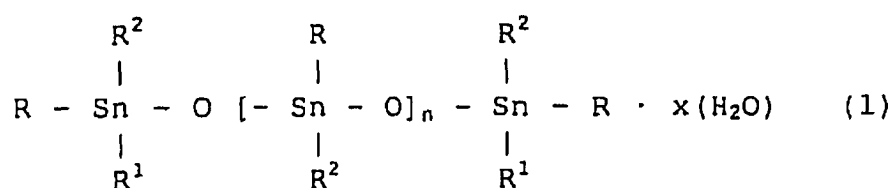
[0011] Die US-PS 4 611 049 offenbart ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Polyester. Der Katalysator kann eine Organozinnverbindung sein, die mit einem Sulfonsäure-Promotor verwendet wird, jedoch stellen der Katalysator und der Promotor kein Organozinn-sulfonat dar. Die Fähigkeit der mononuclearen Organozinn-sulfonate, mehrere verschiedene Polymerisationsreaktionen gleichzeitig wirksam zu katalysieren, ist nicht offenbart worden.

[0012] Die WO95/23820 beschreibt Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von Carbonsäure- und

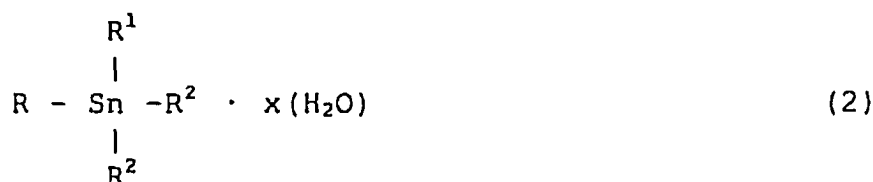
Epoxy-Komponenten und das Härten unter Verwendung eines Oniumsalzes als Katalysator. Es wird vorgeschlagen, ein Metallsalz einer organischen Sulfonsäure zur Verbesserung der Lagerungsstabilität einzubauen. Ein angegebenes Beispiel ist Tetrabutyl-distannoxandodecylbenzolsulfonat.

[0013] Das Ziel der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung neuer und nützlicher Organozinn-Katalysatoren, ihre Verwendung für die Katalyse von einer oder mehr aus Veresterung, Umesterung, Kondensation und Polymerisationen von diesen oder anderen Arten, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

[0014] Unter einem Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Organozinnsalzes einer starken organischen Säure in einer härtbaren Polymerbeschichtungszusammensetzung zur Verfügung, die zumindest einen Satz von polymerbildenden Reaktanten, ausgewählt aus polyurethanbildenden Reaktanten, siliconbildenden Reaktanten, aminobildenden Reaktanten und esterbildenden Reaktanten, umfasst oder durch deren Kombination erhalten worden ist, als Katalysator für die Umsetzung der polymerbildenden Reaktanten, wobei der Katalysator aus Organozinnverbindungen der folgenden Formeln ausgewählt ist:



und



wobei jedes R unabhängig aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt ist und jedes R¹ unabhängig aus OR, OH, OOCR, Halogen und Derivaten von starken organischen Säuren mit einem pKa von weniger als 1 ausgewählt ist, wobei R die gleiche Bedeutung wie oben besitzt; mit der Maßgabe, dass zumindest ein R¹ das Derivat einer organischen Säure mit einem pKa von weniger als 1 ist; jedes R² unabhängig aus den gleichen Möglichkeiten ausgewählt ist wie R und R¹; n eine ganze Zahl mit einem mittleren Wert von 0 bis 20 ist; und x 0 bis unendlich ist, wenn der Katalysator in einer wässrigen Lösung vorliegt.

[0015] Die erste oben aufgeführte Formel wird hierin hin und wieder als "Formel 1" bezeichnet. In Formel 1 muss mindestens ein Fall für R¹ von einer organischen Säure mit einem pKa-Wert von weniger als 1 abgeleitet sein. In bestimmten Ausführungsformen ist das Derivat der starken organischen Säure auf OSO₂R beschränkt.

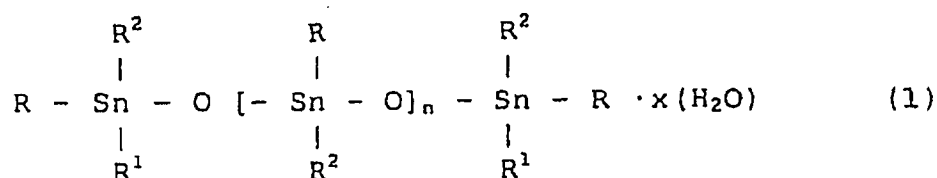
[0016] Die Polyurethanbildung ist eine bevorzugte Verwendung.

[0017] Die Organozinnverbindungen der Formel 1 und Formel 2 können zur gleichzeitigen Katalyse von mehr als einer Art von Polymerisationsreaktion für die Herstellung von Urethan-, Harnstoff-, Silicon- oder Aminopolymeren verwendet werden. Gleichzeitige Katalyse von mehr als einer derartigen Reaktion wird hierin als "Doppelhärten" bezeichnet.

[0018] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung (Anspruch 11) besteht in einem Verfahren zur Herstellung einer Polymerbeschichtung durch Härten einer Polymerzusammensetzung gemäß der voranstehenden Verwendung auf einem Substrat.

[0019] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung (Anspruch 12) besteht in einer Beschichtung, die eine erste Schicht, die aus einer wie voranstehend definierten Beschichtungszusammensetzung besteht, und eine zweite Schicht auf und in Kontakt mit der ersten Schicht umfasst, wobei die zweite Schicht aus einer derartigen Beschichtungszusammensetzung besteht, jedoch weniger Katalysator als die erste Schicht aufweist oder ohne Katalysator vorliegt.

[0020] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung (Anspruch 13) besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines Organozinnsalzes einer starken organischen Säure der Formel:



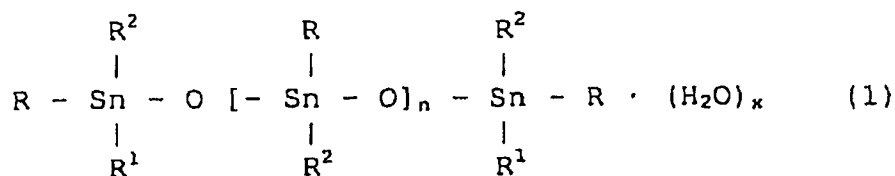
oder



worin jedes R unabhängig aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt ist; jedes R¹ unabhängig aus OR, OH, OOCR, Halogen und Derivaten starker organischer Säuren mit einem pKa von weniger als 1 ausgewählt ist, wobei R dieselbe Bedeutung wie oben besitzt; mit der Maßgabe, dass mindestens ein R¹ das Derivat einer organischen Säure mit einem pKa von weniger als 1 ist; jedes R² unabhängig aus denselben Möglichkeiten wie R und R¹ ausgewählt ist; n eine ganze Zahl mit einem mittleren Wert von 0 bis 20 ist; x 0 bis unendlich ist, wenn der Katalysator in einer wässrigen Lösung vorliegt; wobei das Verfahren das Umsetzen von Reaktanten umfasst, die miteinander reagieren, um das Organozinnsalz in einem Lösungsmittelsystem zu bilden; und dadurch gekennzeichnet ist, dass als Lösungsmittelsystem ein Gemisch aus mindestens zwei polaren Lösungsmitteln verwendet wird, wobei ein Lösungsmittel Wasser ist und das andere Lösungsmittel ein Alkohol ist.

[0021] Ein kristallines, granuläres, nicht-klebriges, festes Organozinnsalzprodukt des obigen Verfahrens ist ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung (Anspruch 15).

[0022] Ein letzter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung (Anspruch 16) besteht in einem Polystannoxansalz einer starken organischen Säure mit katalytischer Aktivität der Formel:



worin jedes R unabhängig aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt ist; jedes R¹ unabhängig aus OR, OH, OOCR, Halogen und Derivaten starker organischer Säuren mit einem pKa von weniger als 1 ausgewählt ist, unter der Maßgabe, dass mindestens ein R¹ OSO₂R ist, wobei jedes R dieselbe Bedeutung wie oben aufweist; jedes R² unabhängig aus denselben Möglichkeiten wie R und R¹ ausgewählt ist; n eine ganze Zahl mit einem mittleren Wert von 0 bis 20 ist; und x 0 bis unendlich ist, wenn der Katalysator in einer wässrigen Lösung vorliegt, jedoch nicht Tetrabutyl-distannoxandidodecylbenzolsulfonat.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0023] Die hierin verwendeten Organozinnsulfonate sind die in Formel 1 abgebildeten Polystannoxansalze einer starken organischen Säure. Es ist entdeckt worden, dass die durch Formel 1 und Formel 2 dargestellten Organozinnsalze ausgezeichnete Katalysatoren für Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen oder Polymerisationsreaktionen zur Herstellung von Urethan-, Harnstoff-, Silicon- und Aminopolymeren sind. Während die hierin verwendeten Organozinnsalze durch die voranstehenden Formeln dargestellt werden können, wird, wenn sie hergestellt worden sind, ein Gemisch von Organozinnsalzen erhalten, das in Übereinstimmung mit den obigen Strukturformeln analysiert werden kann und unter diese fallen kann, wobei die Werte für n und x mittlere Werte sind. Während Analysen der hierin vorgeschlagenen Verbindungen mit den durch Formel 1 und Formel 2 dargestellten Strukturen konsistent sind, sind die Analysen ebenfalls mit der Beschreibung der Verbindungen durch vergleichbare empirische Formeln, die im Folgenden angegeben sind, konsistent. Die Strukturformeln und die empirischen Formeln werden für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als äquivalent betrachtet. Werte für x in Formel 1 und Formel 2 können erheblich variieren. Beispielsweise kann x einen mittleren Wert von 0 bis 250 aufweisen, und für wasserlösliche Spezies von Formel 1 und For-

mel 2 kann die obere Grenze von x weit größer als 250 sein und sich bei einer wässrigen Lösung unendlich annähern. In einer wässrigen Lösung sind äquivalente Formeln die Formeln ohne "x(H₂O)". Das "x(H₂O)" kann weggelassen werden, ohne die Bedeutung für den Fachmann zu beeinträchtigen.

[0024] Vorzugsweise erfolgt mindestens eine Wahl für R¹ in Formel 1 und Formel 2 aus der Gruppe, bestehend aus:

- (a) OSO₂R, worin R unabhängig aus Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt ist;
- (b) RCOO, worin R eine Alkyl- oder Arylgruppe ist, in der das an die COO-Gruppe gebundene Kohlenstoffatom mindestens ein F, Cl, Br, I oder CN daran angefügt hat;
- (c) RPO₃H, worin R unabhängig aus Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt ist;
- (d) RCrO₄H, worin R unabhängig aus Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt ist; und
- (e) F; NO₃; ClO₄; sowie (NO)₂C₆H₂OH.

[0025] Wenn eine Auswahl für R in Formel 1 oder Formel 2 aus dieser bevorzugten Gruppe erfolgt, ist dem Erfordernis in der Formel, dass mindestens eine Wahl für R¹ von einer starken organischen Säure mit einem pKa von weniger als 1 abgeleitet ist, Genüge getan, mit der Ausnahme, wenn die Auswahl F, NO₃ oder ClO₄ ist. Die am stärksten bevorzugten Ausgewählten für R¹ sind p-Toluolsulfonat und Methylsulfonat. Die bevorzugte Auswahl für R und R² ist Butyl. Der bevorzugte Wert für n ist 0 bis 3 in Formel 1.

SYNTHESEN

[0026] Die Synthese von Monostannoxansulfonaten der Formel 2 ist in der US-PS 3 095 434 offenbart, auf die Bezug genommen werden kann.

[0027] Die Polystannoxansulfonate der Formel 1 sind auf mehreren verschiedenen Wegen synthetisiert worden, beispielsweise wie folgt:

1. 130,0 Gramm (0,52 mol) Dibutylzinnoxid (DBTO), 99,34 Gramm (0,52 mol) p-Toluolsulfonsäurehydrat und Heptan wurden in einen mit einem Thermometer, einem Paddelrührer, einem Dean-Stark-Separator und einem Kühler ausgerüsteten 1 Liter-Kolben gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren zum Refluxieren erwärmt. Das durch die Reaktion erzeugte Wasser und das Hydratisierungswasser aus der p-Toluolsulfonsäure wurden durch Destillation entfernt. Die kondensierten Dämpfe wurden in dem Dean-Stark-Separator, indem die untere wässrige Phase entfernt wurde und die obere organische Phase in den Reaktionskolben zurückgeführt wurde, gesammelt.

Nach 3-stündigem Refluxieren wurde die Wärme weggenommen, und man ließ das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen. Die Feststoffe wurden abfiltriert und 12 Stunden lang bei 60°C im Vakuum getrocknet. Das feste Produkt besaß eine "klebrige" Konsistenz. Die Analysen des Produkts lauteten wie folgt:

Analysen:	Gefunden	
%Sn	28,8	
Säurezahl	134	(mg KOH/g)
%H ₂ O	2,74	(Karl-Fisher)
%LOD	0,59	(100°C, 75 Torr, 2 h)

Dies erzeugte ein Polystannoxan, das durch Formel 1 dargestellt werden kann, wobei R und R² Butyl sind, R¹ p-Toluolsulfonat ist, n zwischen 0 und 0,1 liegt und x zwischen 0 und 0,3 liegt.

Gleichermaßen ist die Analyse des Reaktionsprodukts mit einem Polystannoxan der empirischen Formel R₂SnAO-[R₂SnO]_x-SnR₂A(H₂O)_n konsistent, worin sämtliche Auswahlen für R Butyl sind, A p-Toluolsulfonat ist, das Derivat einer starken organischen Säure, x zwischen 0 und 0,1 liegt und n etwa 0,3 ist. Wenn ein Produkt wie das durch diese Synthese Hergestellte oder durch die voranstehende Analyse identifizierte durch empirische Formel oder durch Formel 1 dargestellt wird, werden sie für die Zwecke dieser Erfindung als äquivalent erachtet.

2. 124,45 Gramm (0,50 mol) Dibutylzinnoxid, 95,11 Gramm (0,50 mol) p-Toluol-sulfonsäurehydrat, 150,0 g 2-Propanol und 150 g deionisiertes Wasser wurden in einen mit einem Thermometer, einem Paddelrührer und einem Kühler ausgestatteten 1 Liter-Kolben gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren zum Refluxieren erwärmt und 1 Stunde lang am Refluxieren gehalten. Das Erwärmen wurde beendet, und man ließ das Reaktionsgemisch auf etwa 25°C abkühlen. Das feste Produkt wurde abfiltriert und unter einem Vakuum von 6,6 kPa (50 Torr) 2,5 Stunden lang bei 50°C getrocknet. Im Gegensatz zu dem Produkt aus Synthese 1 lieferte das in dem gemischten Lösungsmittelsystem aus Wasser und einem organischen polaren Lö-

sungsmittel hergestellte Produkt ein Produkt, das leicht filtriert wurde und leicht zu einem granulären, kristallinen Feststoff getrocknet wurde, der nicht "klebrig" war.

Analysen:	Gefunden	
%Sn	27,3	
Säurezahl	128	(mg KOH/g)
%H ₂ O	8,46	(Karl-Fisher)
%LOD	5,64	(100°C, 75 Torr, 2 h)

Die Analyse bestätigte, dass das Reaktionsprodukt ein Polystannoxan der Formel 1 ist, worin jedes R Butyl ist und jedes R¹ p-Toluolsulfonat ist, n einen mittleren Wert zwischen 0 und 0,1 aufweist und x einen Wert von 3,1 aufweist. Ebenso ist die Analyse mit einem Polystannoxan-Reaktionsprodukt der empirischen Formel R₂SnAO-[R₂SnO]_x-SnR₂A(H₂O)_n konsistent, wobei sämtliche Auswahlen für R Butyl sind, A das Derivat einer starken organischen Säure und p-Toluolsulfonat ist, x zwischen 0 und 0,2 liegt und n etwa 3 ist.

3. 124,44 Gramm (0,50 mol) Dibutylzinnoxid, 95,11 Gramm (0,50 mol) p-Toluol-sulfonsäurehydrat, 150,0 Gramm 2-Propanol und 150 Gramm deionisiertes Wasser wurden in einem mit einem Thermometer, einem Paddelrührer und einem Kühler ausgestatteten 1 Liter-Kolben gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren zum Refluxieren erwärmt und 1 Stunde lang am Refluxieren gehalten. Das Erwärmen wurde beendet, und man ließ das Reaktionsgemisch auf etwa 25°C abkühlen. Das feste Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und unter einem Vakuum von 6,6 kPa (50 Torr) 8 Stunden lang bei 80°C getrocknet. Der Feststoff wurde leicht abfiltriert und leicht zu einem granulären, kristallinen Feststoff getrocknet, der nicht "klebrig"

Analysen:	Gefunden	
%Sn	28,3	
Säurezahl	131	(mg KOH/g)
%H ₂ O	4,28	(Karl-Fisher)
%LOD	1,87	(100°C, 75 Torr, 2 h)

Dies erzeugt ein Polystannoxan der Formel 1, worin jedes R Butyl ist und jedes R¹ p-Toluolsulfonat ist, n einen mittleren Wert zwischen 0 und 0,1 aufweist und x einen Wert von etwa 1,0 besitzt. Ebenso ist die Analyse des Reaktionsprodukts mit einem Polystannoxan der empirischen Formel R₂SnAO-[R₂SnO]_x-SnR₂A(H₂O)_n konsistent, wobei sämtliche Auswahlen für R Butyl sind, A das Derivat einer starken organischen Säure und p-Toluolsulfonat ist, x zwischen 0 und 0,2 liegt und n etwa 1 ist.

[0028] Die bevorzugte Synthese ist mit mindestens zwei polaren Lösungsmitteln, wie es in den Synthesen 2 und 3 exemplarisch dargestellt ist. Vorzugsweise ist ein Lösungsmittel Wasser und ein anderes polares Lösungsmittel ist ein Alkohol, insbesondere aliphatische C₁-C₅-Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol (unter Einschluss der Isomere). Die Synthese in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und mindestens einem zusätzlichen organischen polaren Lösungsmittel ergibt eine kristalline Form der Organozinnverbindungen der Formel 1 und der Formel 2 mit einzigartigen Eigenschaften, die es erlaubt, dass die Verbindungen leicht zu einem nicht-klebrigen, kristallinen Pulver getrocknet werden. Vorzugsweise macht Wasser mindestens etwa 25% des polaren Lösungsmittelgemisches aus, wobei 50% besonders bevorzugt sind.

VERESTERUNG UND UMESTERUNG

[0029] Wenn mindestens eines der R¹ in Formel 1 oder Formel 2 OSO₂R ist, ist das resultierende Organozinnsulfonat – entweder das Polystannoxan, das monomere Stannoxan oder das Organozinnsulfonat – überraschenderweise als ein Katalysator für Veresterungs- und Umesterungsreaktionen zusätzlich zu Urethan-, Silicon- und Aminopolymerisations- oder -kondensationsreaktionen wirksam.

DOPPELTES HÄRTEN

[0030] Eine gute katalytische Aktivität und Doppelhärtungsfähigkeiten sind für Organozinn-Katalysatoren der Formel 1 und Formel 2 ebenfalls entdeckt worden. Ausführungsformen von Formel 1 und Formel 2 besitzen die überraschende Fähigkeit, gleichzeitig zwei oder mehr Urethan-, Ester-, Silicon- und Aminobildungsreaktionen zu katalysieren, wenn die Reaktanten für mehr als eine Urethan-, Silicon-, Amino- und Esterbildungsre-

aktion in einer einzelnen Zusammensetzung vorliegen. Derartige gleichzeitige Katalyse wird hierin als "Doppelhärtungs"-Katalyse bezeichnet. Damit ein Katalysator gleichzeitig zwei verschiedene Reaktionen in einem Gemisch von Reaktanten für jede Reaktion katalysiert, muss der Katalysator jede Reaktion mit vernünftigerweise äquivalenten Reaktionsgeschwindigkeiten katalysieren, so dass keine Reaktion erheblich vor der anderen Reaktion im Wesentlichen abgeschlossen ist. Mit anderen Worten: wenn eine Reaktion mit einem speziellen Katalysator einen gewünschten Grad an Härtung oder Abschluss in einem bestimmten Zeitraum erreicht, dann sollte die andere erwünschte Reaktion einen vergleichbaren Grad an Härtung in einem Zeitraum erreichen, der in einer Größenordnung, und vorzugsweise von + oder - 50% der ersten Reaktionszeit bei gleicher Konzentration desselben Katalysators, liegt. Dies kann bestimmt werden, indem jede gewünschte Reaktion getrennt mit dem Ziel-Katalysator getestet wird. Im Gegensatz dazu ist es gegenwärtig gewerblicher Standard, mindestens zwei verschiedene Katalysatoren zur Katalyse jeder Reaktion zu verwenden. Einige einzelne Organozinn-Katalysatoren der vorliegenden Erfindung können ein Leistungsvermögen aufweisen wie die verschiedenen gewerblichen Standard-Katalysatoren für jede Reaktion. Daher kann ein einziger Katalysator der Formel 1 oder Formel 2 mehr als eine derartige Reaktion gleichzeitig wirksam katalysieren. Ein besonderer Vorteil der Doppelhärtungsfähigkeiten eines Katalysators liegt in Beschichtungen mit zwei oder mehr Schichten. Typischerweise werden Beschichtungen, wie Kraftfahrzeuglacke, in mehreren Schichten, wie einer pigmentierten Unterschicht und einer klaren Schlusslackierungsschicht, aufgetragen. Die für die Unterschicht verwendete Beschichtungsformulierung ist eine pigmentierte Zusammensetzung, die Urethan-, Silicon- und/oder Melamin-bildende Reaktanten enthält, und die klare Schlusslackierung enthält häufig Polyurethan- und/oder Melamin-bildende Reaktanten ohne Pigmente. Mit einem Doppelhärtungskatalysator, wie hierin offenbart, kann der Katalysator zur Beschichtungsformulierung für die erste oder Unterschicht gegeben werden, wobei die zweite Schicht oder die obere Schicht auf die Unterschicht und vor der Härtung der Unterschicht aufgetragen wird, wobei die obere Beschichtung keinen Katalysator oder nur eine relativ geringe Menge Katalysator enthält. Beim Härten besitzt die Unterschicht die Neigung, aufgrund des Vorliegens einer größeren wirksamen Menge an Katalysator schneller zu härten. Während des Härten der Unterschicht tritt eine Wanderung des Katalysators in die Schlussschicht oder obere Schicht auf, was das Härten der Schlussschicht fördert. Dies fördert auch eine starke Bindung zwischen den Schichten und ermöglicht die Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen, die während des Härten der Unterschicht freigesetzt worden sind und durch die immer noch ungehärtete obere Schicht freigesetzt werden sollen. Während es bevorzugt ist, dass die obere Schicht keinen Katalysator enthält, ist es ausreichend, dass die obere Schicht relativ weniger Katalysator enthält als die Unterschicht. Eine relativ geringere Menge an Katalysator ist eine Menge an Katalysator, die zu einer längeren Härtungszeit für die obere Schicht, z.B. mehr als die doppelte Härtungszeit der Unterschicht, führt. Ein Mehrschicht-Beschichtungssystem unter Verwendung eines Katalysators, wie hierin offenbart, und eine Abstufung der Katalysatorkonzentration zwischen den Schichten besitzt den Vorteil einer einzigen Härtungsstufe nach Auftrag mehrerer Schichten zusammen mit einer Wanderung der Katalysatoren nach oben zwischen den Schichten während des Härten, wobei die wirksame Katalysatorkonzentration der oberen Schichten erhöht wird.

VERWENDUNG DES KATALYSATORS

[0031] Der Katalysator wird in einer katalytisch wirksamen Menge, üblicherweise von etwa 0,01% bis etwa 5%, und insbesondere von etwa 0,05% bis etwa 2%, bezogen auf das Gewicht an Metall im Katalysator und bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Feststoffe, eingesetzt. Sämtliche Prozentangaben und andere Anteile, die hierin angegeben sind, sind auf das Gewicht bezogen, soweit nichts anderes angeführt ist. Die Katalysatoren der Formel 1 und Formel 2 können in Kombination mit anderen Katalysatoren, insbesondere einem Zinn- und Zink-enthaltenden Katalysator, wie Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-oxid und Zinkneodecanoat, verwendet werden.

REAKTANTEN

UMESTERUNGS- UND VERESTERUNGSREAKTANTEN

[0032] Reaktanten, die eine Veresterung und Umesterung durchlaufen, sind dem Fachmann auf diesem Gebiet gut bekannt. Beispielsweise beinhalten Reaktanten für eine Umesterung monomere Ester und polymere Ester einer Carbonsäure, die mit monomeren oder polymeren Alkoholen umgesetzt worden sind. Reaktanten für eine Veresterung beinhalten Mono- und Polycarbonsäuren, die mit monomeren oder polymeren Alkoholen umgesetzt werden.

POLYMERBILDENDE REAKTANTEN

[0033] Reaktanten zur Bildung von Polymeren, wie Urethan-, Harnstoff-, Silicon- und Aminpolymeren, sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Polymere gut bekannt. Reaktanten für Urethanpolymere sind üblicherweise aromatische und diphatische Isocyanate und blockierte Isocyanate, die mit Polyhydroxy- und Aminverbindungen umgesetzt werden.

[0034] Für Siliconpolymere sind Reaktanten üblicherweise Alkoxysilane (und Alkoxyacrylosilane), die mit einer polymeren Hydroxyverbindung umgesetzt werden. Für Aminoharze, wie Melaminpolymere, bestehen typische Reaktanten zur Herstellung von Aminoharzen aus Kondensationsproduktreaktanten, wie Harnstoff, Melamin, Carbamyl-methylierten Melaminen, Glykoluril oder Benzoguanamin, die üblicherweise mit Formaldehyd oder Butanol umgesetzt werden. Auch acrylische Carbamate reagierten mit melaminbildenden Reaktanten.

ZUSÄTZLICHE (OPTIONALE) INHALTSSTOFFE

[0035] Zusätzliche Inhaltsstoffe des Typs, der den Beschichtungs- oder Polymerzusammensetzungen üblicherweise zugesetzt wird, wie Co-Katalysatoren, Pigmente, Füllstoffe, Verdüner und Polymermodifikatoren, können den hierin offenbarten Zusammensetzungen zugesetzt werden.

BEISPIELE

Beispiel A

[0036] Eine typische Formulierung für eine einfache Urethanreaktion wurde unter Verwendung eines Polyols (Neophenylalkohol) und eines Isocyanats (Cyclohexylisocyanat) zur Bildung eines Urethans hergestellt. Weder das Isocyanat noch der Alkohol sind multifunktionell, und dementsprechend wurde eher ein Urethan als ein Polyurethan gebildet. Eine derartige geradlinige Reaktion wird zum Screening von Katalysatoren für die Urethan-katalytische Aktivität verwendet. Die katalytische Aktivität mehrerer Katalysatoren der vorliegenden Erfindung (Formel 1 und Formel 2), wie sie in Tabelle A aufgezeigt sind, wurden mit Dibutylzinndilaurat verglichen, einem gewerblichen Standard-Katalysator für eine derartige Urethanreaktion. Vergleiche erfolgten auf Basis eines gleichen Gewichts an Zinn zur Berechnung der Menge an Katalysator, der der Formulierung zugesetzt worden war. Nach der Zugabe des Katalysators zur Formulierung ließ man die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen. Der Grad des Isocyanatverbrauchs (Urethanbildung) wurde mittels FTIR als eine Funktion der Zeit kontrolliert. Aus Kinetiken erster Ordnung wurde die relative Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Je höher die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto schneller erfolgt die Urethanbildung. Keiner der Katalysatoren, die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind, war als Urethan-Katalysator für die Reaktion eines Alkohols mit einem Isocyanat im Vergleich zu einem gut bekannten Urethan-Katalysator, nämlich Dibutylzinndilaurat, wirksam. Dies bestätigt die allgemeine Überzeugung im Stand der Technik, dass Säuregruppen die Neigung besitzen, die Urethanreaktion zu verzögern. Dies lässt den Schluss zu, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren keine wirksamen Katalysatoren für Urethanbildungsreaktionen wären.

[0037] Die folgenden Beispiele sind für die vorliegende Erfindung und die bevorzugten Ausführungsformen veranschaulichend.

Beispiel 1

[0038] Die katalytische Aktivität für eine typische Polyurethan-Fahrzeugreparaturlackierung wurde bewertet. Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Beispiel A würde man nicht erwarten, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren (Formel 1 und Formel 2) im Vergleich mit einem gegenwärtigen gewerblichen Standard-Katalysator, nämlich Dibutylzinndilaurat (DBTDL), wirksam wären. Proben einer Formulierung eines Polyesterpolyols auf Acryl-Basis und Hexandiisocyanat wurden mit Xylol und Ketonen als Lösungsmittel hergestellt, wobei sie jeweils ausreichend Katalysator enthielten, dass 0,14% Katalysator, bezogen auf das Gewicht an Zinn und bezogen auf das Gesamtgewicht an Feststoffen, in der Formulierung enthalten waren. Nach der Katalysatorzugabe wurde die Formulierung bei 25°C gehalten, und die Zeit in Stunden zur Bildung eines Gels als eine Angabe einer "Gebrauchsdauer" wurde für die Formulierung aufgezeichnet. Zusätzlich dazu wurden mit jeder Formulierung Beschichtungen hergestellt, und die Zeit in Stunden bei Raumtemperatur wurde aufgezeichnet, in der die Beschichtung Trocknungsparameter des Sol-Gel-Übergangs und der Oberflächentrocknungszeit, gemessen mit einem B. K. Drying Recorder, erreichte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Katalysatoren, die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind, zeigten ein etwa ebenso gutes Leistungsverhalten wie der Industriestandard DBTDL.

Beispiel 2

[0039] Die Katalyse blockierter Isocyanate für die Herstellung von Polyurethanbeschichtungen wurde bewertet. Erfindungsgemäße Katalysatoren (Formel 1 und Formel 2) wurden mit einem gegenwärtigen gewerblichen Standard-Katalysator, nämlich Dibutylzinndilaurat (DBTDL), verglichen. Proben einer Formulierung auf ME-KO-blockiertem HDI, einem Polyol auf Acryl-Basis, in MAK(Methylamylketon)- und MIBK(Methylisobutylketon)-Lösungsmitteln wurden hergestellt, die jeweils ausreichend Katalysator enthielten, dass 0,14% Katalysator, bezogen auf das Gewicht an Zinn und bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe, in der Formulierung enthalten waren. Die Formulierungen wurden auf 70 bis 80°C vorgewärmt, so dass der gewählte Katalysator in der Formulierung löslich war. Nach der Zugabe des Katalysators in die vorgewärmte Formulierung, wurde die Temperatur der Formulierung auf 130°C erhöht, und die Zeit in Minuten wurde aufgezeichnet, bis die Formulierung den Gelpunkt (2,5 Pascal, 2.500 Centipoises) erreichte, was im Wesentlichen den Abschluss der Reaktion angibt, wobei ein Brookfield-Viskosimeter verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigten ein besseres Leistungsverhalten als der gewerbliche Standard DBTDL.

Beispiel 3

[0040] Die Katalyse blockierter Isocyanate für die Herstellung von Polyurethanbeschichtungen wurde wie in Beispiel 2 in Kombination mit einem Zink-enhaltenden Co-Katalysator (Zinkneodecanoat) beurteilt. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren (Formel 1 und Formel 2), mit und ohne Co-Katalysator, wurden mit einem gegenwärtigen Industriestandard-Katalysator, nämlich DBTDL, und mit Zinkneodecanoat verglichen. Proben einer Formulierung eines Polyols auf Acryl-Basis, eines Oxim-blockierten Isocyanats, MAK und MIBK wurden hergestellt, die jeweils eine Menge an Katalysator enthielten, wie es in Tabelle 3, bezogen auf das Gewicht an Zink (Zink für Zinkneodecanoat), angegeben ist. Wenn notwendig, wurden die Formulierungen vorgewärmt, so dass der gewählte Katalysator in der Formulierung löslich war. Nach Zugabe des Katalysators zur vorgewärmten Formulierung wurde die Temperatur der Formulierung auf 120°C erhöht, und die Zeit wurde aufgezeichnet, bis die Formulierung den Gelpunkt (2,5 Pas/2.500 Centipoises) erreichte, was im Wesentlichen den Abschluss der Reaktion angibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigten ein besseres Leistungsverhalten als der gewerbliche Standard DBTDL, und ihr Leistungsverhalten wurde durch die Zugabe des Co-Katalysators Zinkneodecanoat verbessert.

Beispiel 4

[0041] Dieses Beispiel beurteilt die Wirkung der Katalysatorkonzentration auf das Leistungsverhalten des Katalysators für Katalysatoren der Formel 1 im Vergleich zu DBTDL für die Reaktion blockierter Isocyanate mit einem Polyol für die Herstellung von Polyurethanbeschichtungen. Ein Katalysator der vorliegenden Erfindung wurde mit einem gegenwärtigen gewerblichen Standard-Katalysator, nämlich Dibutylzinndilaurat (DBTDL), verglichen. Der verwendete Katalysator war ein Polystannoxan der Formel 1, worin jedes R Butyl ist und jedes R^1 $OCOCF_3$ ist, n 0 ist und x 0 ist, was mit einem Polystannoxan der empirischen Formel $R_2SnAO-[R_2SnO]_x-SnR_2A(H_2O)_n$, worin sämtliche Auswahlen für R Butyl sind, A das Derivat einer starken Säure ist und $OCOCF_3$ ist, x 0 ist und n etwa 0 ist, konsistent ist. Proben einer Formulierung aus Desmophen® A565, einem von Bayer erhältlichen acrylischen Polyol, Desmodur® BI 3175A, einem von Bayer erhältlichen Oxim-blockierten Isocyanat, MAK und MIBK wurden hergestellt, wobei sie jeweils verschiedene ausreichende Mengen an Katalysator enthielten, wie es in Tabelle 4 angegeben ist (% Katalysator bezogen auf das Gewicht an Zinn und das Gesamtgewicht an Feststoffen in der Formulierung). Nach Zugabe des Katalysators in die vorgewärmte Formulierung wurde die Temperatur der Formulierung auf die in Tabelle 4 aufgeführte Temperatur erhöht, und die Zeit in Minuten wurde aufgezeichnet, bis die Formulierung den Gelpunkt (2,5 Pas/2.500 Centipoises) erreichte, was im Wesentlichen den Abschluss der Reaktion angibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigten ein besseres Leistungsverhalten als der gewerbliche Standard-DBTDL, sogar wenn die Konzentration an DBTDL 250% höher war.

Beispiel 5

[0042] Die Fähigkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren, die Siliconpolymerisation zu katalysieren, wurde im Vergleich zu DBTDL beurteilt. Die Reaktanten waren Tetrapropylsilicat als ein Vernetzungsmittel für ein Silanol-terminiertes Polydimethylsiliconöl. Die Formulierung wurde mit dem gewünschten Katalysator auf 140°C erwärmt. In einem gerührten Plastikbecher wurde die Zeit in Minuten aufgezeichnet, bis die Formulierung den Gelpunkt erreichte. Ein überlegenes Leistungsverhalten wurde mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren mit der Ausnahme erhalten, als der Katalysator nicht in dem Reaktionsgemisch löslich war. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 6

[0043] Die Fähigkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren, das Melamin-Formaldehyd-Vernetzen mit einem acrylischen Polyol zu katalysieren, wurde im Vergleich zu DBTDL und Nacure 5626, erhältlich von King Industries, eine Amin-blockierte Dodecylbenzolsulfonsäure, beurteilt. Die Formulierung für jeden Test verwendete als Reaktanten 60,2 Gramm Hexamethoxymelamin (Cymel 303) und 140,71 Gramm eines acrylischen Polyols (Joncryl 500) in 100 Gramm Methylethylketon (MEK). Die Formulierung mit dem gewünschten Katalysator wurde auf 140°C in einem gerührten Plastikbecher erwärmt, und die Zeit in Minuten wurde aufgezeichnet, bis die Formulierung den Gelpunkt erreichte. Im Vergleich zu dem Vergleichskatalysator auf Zinn-Basis, DBTDL, wurde mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren ein überlegenes Leistungsverhalten erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiel 7

[0044] Die Fähigkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren, Veresterungs- und Umesterungsreaktionen zu katalysieren, wurde im Vergleich zu Dibutylzinnoxid (DBTO) und Butyl-zinn(IV)-säure ("butylstannoic acid", BSA) beurteilt. Die Reaktanten waren Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol bei einer Reaktionstemperatur von 220°C und mit einem 5%igen Überschuss an Alkohol. Die Formulierung mit dem gewünschten Katalysator wurde bei 220°C gehalten, und die Abnahme in der Säurezahl mit der Zeit (Stunden) wurde kontrolliert. Die Katalysatorzugabe erfolgte auf Basis eines gleichen Gewichts an Zinn und bei der Rate von 100 Milligramm Zinn pro 100 Gramm Phthalsäureanhydrid. Als Abschluss wird eine Säurezahl unter etwa 3 betrachtet. Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren wurde ein überlegenes Leistungsverhalten erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle A

Katalysator	Relative Geschwindigkeit
Dibutylzinn-dilaurat	1,0
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2^{(1)}$	unlöslich
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pTSA})_2^{(2)}$	0,17
$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pTSA})]_2\text{O}^{(3)}$	0,07

^{1.} Formel 2, R und R sind Butyl und R ist Methylsulfonat

^{2.} Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist p-Toluolsulfonat

^{3.} Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist p-Toluolsulfonat, n = 0 und x ist etwa 0

Tabelle 1

Leistungsverhalten der Katalysatoren beim Polyurethanbeschichten

<u>Katalysator</u>	<u>Sol-Gel-Übergang (h)</u>	<u>Oberflächentrocknungszeit (h)</u>	<u>Gebrauchsdauer (h)</u>
Dibutylzinn-dilaurat	3,0	3,8	6,0
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2^{(1)}$	5,0	8,0	7,8
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pTSA})_2^{(2)}$	3,0	6,5	6,0
$[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pTSA})]_2\text{O}^{(3)}$	3,0	4,0	5,0

1. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Methylsulfonat

2. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist p-Toluolsulfonat

3. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist p-Toluolsulfonat, n = 0 und x ist etwa 0

Tabelle 2

KATALYSATOR	%ZINN	GELZEIT bei 130	GELZEIT bei 125
DBTDL	0,14	23,4	
Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ ⁽¹⁾	0,14	25,2	
{Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ O} ⁽²⁾	0,14	14,9	
{Bu ₂ Sn(OCOCF ₃) ₂ O} ⁽³⁾	0,14	15,1	
Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ ⁽⁴⁾	0,14	15,7	
{Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ O} ⁽⁵⁾	0,14	15,2	
{Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ O} ⁽⁵⁾	0,14		22,6
{Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ O} ⁽⁵⁾	0,11		26,2
{Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ O} ⁽⁵⁾	0,095		30,4
{Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ O} ⁽⁵⁾	0,082		33,4

1. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Trichloracetat
2. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trichloracetat, n = 0 und x ist etwa 0
3. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trifluoracetat, n = 0 und x ist etwa 0
4. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Methylsulfonat
5. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Methylsulfonat, n = 0 und x ist etwa 0

Tabelle 3

KATALYSATOR	%METALL	GELZEIT bei 120°C	ANMERKUNGEN
Dibutylzinndilaurat	0,2% Sn	48,7	
Zn-Neodecanoat	0,35% Zn	>40	
Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ ⁽¹⁾	0,2% Sn	26,4	Sol bei 70°C
Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ ⁽¹⁾ + Zn-Neodecanoat	0,2% Sn 0,07% Zn	22,1	Sol bei 70°C
{Bu ₂ Sn(OCOCF ₃) ₂ O} ⁽²⁾	0,2% Sn	27,3	Sol bei 70°C
{Bu ₂ Sn(OCOCF ₃) ₂ O} ⁽²⁾ Zn-Neodecanoat	0,2% Sn 0,07% Zn	20,4	Sol bei 70°C
Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ ⁽³⁾	0,2% Sn	27,2	Sol bei 40°C
Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ ⁽³⁾ + Zn-Neodecanoat	0,2% Sn	13,4	Sol bei 40°C
{Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ O} ⁽⁴⁾	0,2% Sn	25,5	Sol bei 25°C
{Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ O} ⁽⁴⁾ Zn-Neodecanoat	0,2% Sn 0,07% Zn	12,7	Sol bei 25°C

1. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Methylsulfonat
2. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trifluoracetat, n = 0 und x ist etwa 0
3. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Trichloracetat
4. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trichloracetat, n = 0 und x ist etwa 0

Tabelle 4

Wirkung einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf das Leistungsverhalten

KATALYSATOR	% Sn	Min bei 130°C	Min bei 125°C	Min bei 120°C
Dibutylzinndilaurat	0,20	18,6		48,7
Dibutylzinndilaurat	0,50	17,3		33,5
{Bu ₂ Sn(OCOFC ₃) ₂ O} ⁽¹⁾	0,20	13,0	18,6	27,3
{Bu ₂ Sn(OCOFC ₃) ₂ O} ⁽¹⁾	0,5	11,8	16,2	24,0

1. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trifluoracetat, n = 0 und x ist etwa 0

Tabelle 5

Härtungstemperatur °C	Katalysator	g	Gelzeit (min)
140	Dibutylzinndilaurat	0,63	149,9
140	Bu ₂ Sn(OAc) ₂ ⁽¹⁾	0,35	96,4
140	Bu ₂ OAcSnOSnOAcBu ₂ ⁽²⁾	0,44	>130,0 (unlöslich)
140	Bu ₂ Sn(OCOCCl ₃) ₂ ⁽³⁾	0,56	11,6
140	[Bu ₂ (OCOCCl ₃)Sn] ₂ O ⁽⁴⁾	0,40	12,4
140	[Bu ₂ (OCOFC ₃)Sn] ₂ O ⁽⁵⁾	0,35	10,7
140	Bu ₂ Sn(OCOFC ₃) ₂ ⁽⁶⁾	0,46	8,8

1. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Acetat2. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Acetat, n = 0 und x ist etwa 03. Formel 2, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trichloracetat4. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trichloracetat, n = 0 und x ist etwa 05. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Trifluoracetat, n = 0 und x ist etwa 06. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Trifluoracetat

Tabelle 6

Melamin-Vernetzung

Katalysator	Löslichkeit bei Raumtemperatur	Gelzeit bei 115°C (min)
Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ ⁽¹⁾	teilweise löslich	6,1
{Bu ₂ Sn(OSO ₂ CH ₃) ₂ O} ⁽²⁾	teilweise löslich	5,9
Nacure 5625 (Amin-blockierte Sulfonsäure)	löslich	6,4
Dibutylzinndilaurat	löslich	>100
Dibutylzinnoxid	löslich	>100

1. Formel 2, R und R² sind Butyl und R¹ ist Methylsulfonat2. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Methylsulfonat, n = 0 und x ist etwa 0 Katalysatoren wurden auf äquimolarer Basis zugesetzt Katalysatorkonzentration = 0,18 mmol, bezogen auf das Gesamtgewicht an Feststoff-

fen Gelzeitmessungen (Brookfield-Viskosimeter) bei 115°C Gemessene Rate der Viskositätszunahme bis Erreichen des Gelpunkts (2,5 Pas/2.500 cps)

Tabelle 7

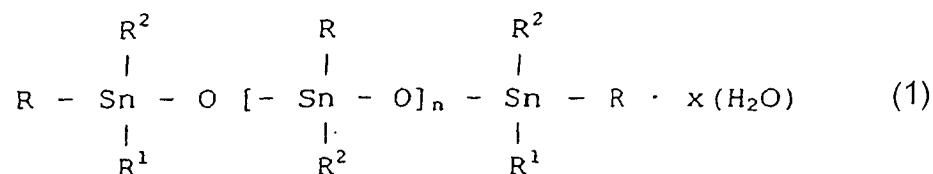
Säurezahl gegen Zeit

Zeit (h)	DBTO ⁽¹⁾	BSA ⁽²⁾	BuSn(MSA) ₃ ⁽³⁾	Bu ₂ Sn(MSA) ₂ ⁽⁴⁾	(Bu ₂ SnMSA) ₂ O ⁽⁵⁾	(Bu ₂ Sn pTSA) ₂ O ⁽⁶⁾
0,5	63,9	60,5	27,5	32,2	41,8	43,6
1,0	40,5	69,1	10,5	15,8	23,2	22,6
1,5	29,2	23,0	5,3	9,1	14,2	14,2
2,0	22,4	12,1	3,3	5,6	9,2	9,3
2,5	17,5	7,6		3,8	6,5	5,9
3,0	13,4	4,7			3,9	3,8
3,5	10,1					
4,0	7,2					
4,5	5,3					
5,0	3,8					

1. Dibutylzinnoxid
2. Butylzinn(IV)-säure
3. Formel 1, R ist Butyl und R¹ und R² sind Methylsulfonat
4. Formel 1, R und R² sind Butyl und R¹ ist Methylsulfonat
5. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist Methylsulfonat, n = 0 und x ist etwa 0
6. Formel 1, R und R² sind Butyl, R¹ ist p-Toluolsulfonat, n = 0 und x ist etwa 0

Patentansprüche

1. Verwendung eines Organozinnsalzes einer starken organischen Säure in einer härtbaren Polymerbeschichtungszusammensetzung, die zumindest eine Gruppe von polymerbildenden Reaktanten, ausgewählt aus polyurethanbildenden Reaktanten, siliconbildenden Reaktanten, aminobildenden Reaktanten und esterbildenden Reaktanten, umfasst oder durch deren Kombination erhalten wurde, als Katalysator für die Umsetzung der polymerbildenden Reaktanten, wobei der Katalysator aus Organozinverbindungen der folgenden Formeln ausgewählt ist:



und



worin die R unabhängig voneinander aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt sind und die R¹ unabhängig voneinander aus OR, OH, OOCR, Halogen und Derivaten von starken

organischen Säuren mit einem pKa von weniger als 1 ausgewählt sind, wobei R die gleiche Bedeutung hat wie oben; unter der Voraussetzung, dass zumindest ein R¹ das Derivat einer organischen Säure mit einem pKa von weniger als 1 ist; die R² unabhängig voneinander aus den gleichen Möglichkeiten ausgewählt sind wie R und R¹; n eine ganze Zahl mit einem mittleren Wert von 0 bis 20 ist; und x = 0 bis unendlich ist, wenn der Katalysator sich in einer wässrigen Lösung befindet.

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin die R¹ unabhängig voneinander aus OSO₂R, worin R die gleiche Bedeutung hat wie R in Anspruch 1; R⁴COO, worin R⁴ eine Alkyl- oder Arylgruppe ist, worin an das an die COO-Gruppe gebundene Kohlenstoffatom zumindest ein F, Cl, Br, I oder CN gebunden ist; RPO₃H, worin R die gleiche Bedeutung hat wie R in Anspruch 1; RCrO₄H, worin R die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 1; F; NO₃; ClO₄; und (NO)₂C₆H₂OH ausgewählt ist; unter der Voraussetzung, dass zumindest eines von R¹ OSO₂R ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Gruppe von polymerbildenden Reaktanten aus polyurethanbildenden Reaktanten besteht.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Gruppe von polymerbildenden Reaktanten aus siliconbildenden Reaktanten besteht.

5. Verwendung nach Anspruch 1, ferner die Verwendung eines zink- oder zinnhaltigen Cokatalysators umfassend.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Gruppe von polymerbildenden Reaktanten aus aminoharzbildenden Reaktanten besteht.

7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, worin zwei Gruppen von polymerbildenden Reaktanten in der Zusammensetzung kombiniert sind.

8. Verwendung nach Anspruch 7, worin die zwei Gruppen von polymerbildenden Reaktanten aminopolymerbildende Reaktanten und polyurethanbildende Reaktanten sind.

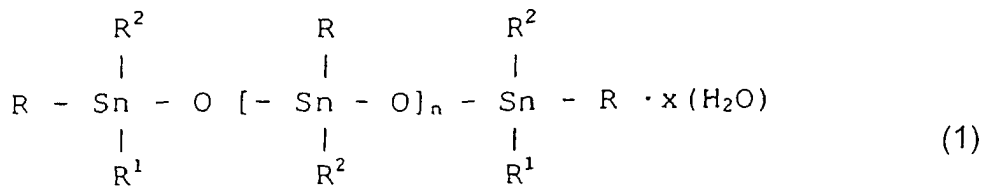
9. Verwendung nach Anspruch 8, worin die aminobildenden Reaktanten melaminbildende Reaktanten sind.

10. Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin zumindest ein OSO₂R p-Toluolsulfonat oder Methylsulfonat ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer Polymerbeschichtung, umfassend das Härten einer Zusammensetzung, gemäß der Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, auf einem Substrat.

12. Beschichtung, umfassend eine erste Schicht, die eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 enthält, und eine zweite Schicht auf der ersten Schicht und in Kontakt mit dieser, wobei die zweite Schicht ebenfalls aus einer Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 besteht und weniger vom Katalysator enthält als die erste Schicht oder keinen solchen Katalysator enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines Organozinnsalzes einer starken organischen Säure der Formel



oder



worin die R unabhängig voneinander aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt sind und die R¹ unabhängig voneinander aus OR, OH, OOCR, Halogen und Derivaten von starken organischen Säuren mit einem pKa von weniger als 1 ausgewählt sind, wobei R die gleiche Bedeutung hat wie oben; unter der Voraussetzung, dass zumindest ein R¹ das Derivat einer organischen Säure mit einem pKa von weniger als 1 ist; die R² unabhängig voneinander aus den gleichen Möglichkeiten ausgewählt sind wie R und R¹; n eine ganze Zahl mit einem mittleren Wert von 0 bis 20 ist; und x = 0 bis unendlich ist, wenn der Katalysator sich in einer wässrigen Lösung befindet;

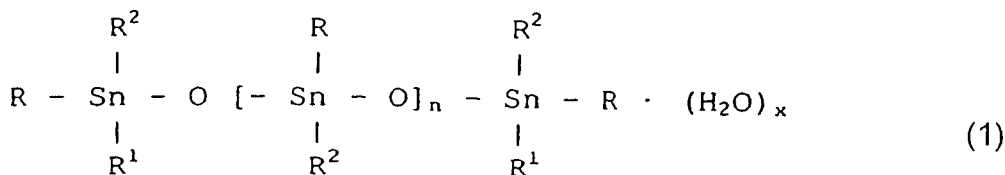
wobei das Verfahren das Umsetzen von Reaktanten umfasst, die miteinander reagieren, um das Organozinnsalz in einem Lösungsmittelsystem zu bilden; und dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittelsystem ein Gemisch aus zumindest zwei polaren Lösungsmitteln verwendet wird, wobei ein Lösungsmittel Wasser und das andere Lösungsmittel ein Alkohol ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, außerdem die folgenden Schritte umfassend:

- Kühlen und Kristallisieren eines Stannoxanprodukts in dem Gemisch aus polaren Lösungsmitteln;
- Trennen des Stannoxans vom Gemisch; und
- Trocknen des Stannoxans, um einen kristallinen, körnigen, nicht klebrigen Feststoff herzustellen.

15. Kristallines, körniges, nicht klebriges festes Organozinnsalzprodukt, durch ein Verfahren nach Anspruch 13 oder 14 hergestellt.

16. Polystannoxansalz einer starken organischen Säure mit katalytischer Aktivität der folgenden Formel:



worin die R unabhängig voneinander aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl und Alkaryl ausgewählt sind und die R¹ unabhängig voneinander aus OR, OH, OOCR, Halogen und Derivaten von starken organischen Säuren mit einem pKa von weniger als 1 ausgewählt sind, unter der Voraussetzung, dass zumindest ein R¹ OSO₂R ist, wobei R die gleiche Bedeutung hat wie oben; die R² unabhängig voneinander aus den gleichen Möglichkeiten ausgewählt sind wie R und R¹; n eine ganze Zahl mit einem mittleren Wert von 0 bis 20 ist; und x = 0 bis unendlich ist, wenn der Katalysator sich in einer wässrigen Lösung befindet, mit Ausnahme von Tetrabutyl-distannoxandidodecylbenzolsulfonat.

17. Stannoxansalz nach Anspruch 16, worin die R¹ unabhängig voneinander aus OSO₂R, worin R die gleiche Bedeutung hat wie R in Anspruch 1; R³COO, worin R³ eine Alkyl- oder Arylgruppe ist, worin an das an die COO-Gruppe gebundene Kohlenstoffatom zumindest ein F, Cl, Br, I oder CN gebunden ist; RPO₃H, worin R die gleiche Bedeutung hat wie R in Anspruch 1; RCrO₄H, worin R die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 1; F; NO₃; ClO₄; und (NO)₂C₆H₂OH ausgewählt ist; unter der Voraussetzung, dass zumindest eines von R¹ OSOR ist.

18. Stannoxansalz nach Anspruch 16, worin das OSOR p-Toluolsulfonat oder Methylsulfonat ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen