



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 869**

51 Int. Cl.:

B32B 9/04 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

C08G 77/54 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

C08G 77/62 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

C09D 183/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02731501 .9**

86 Fecha de presentación : **25.04.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1420947**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54

Título: **Polisilazanos y polisiloxazanos térmicamente estables y curables mediante humedad.**

30

Prioridad: **07.05.2001 US 289067 P**
14.02.2002 US 75729

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73

Titular/es: **CLARIANT INTERNATIONAL Ltd.**
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72

Inventor/es: **Lukacs, Alexander y**
Knasiak, Gary, J.

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 284 869 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polisilazanos y polisiloxazanos térmicamente estables y curables mediante humedad.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere generalmente a polímeros que contienen silicio, y a métodos para obtenerlos, y más particularmente a composiciones de revestimiento que comprenden polisilazanos sustituidos y polisiloxazanos sustituidos seleccionados, los cuales se curan mediante humedad a temperatura ambiente sin requerir un catalizador. Los revestimientos son térmicamente estables, y, en el caso de sustratos metálicos, son igualmente resistentes a la corrosión. En algunos casos, los revestimientos también pueden ser no humectantes. La invención engloba adicionalmente métodos para preparar sustratos revestidos que tienen las propiedades mencionadas anteriormente.

15 **Antecedentes de la invención**

Hasta ahora se ha preparado una variedad de sistemas de resinas que se curan mediante humedad en condiciones de temperatura ambiente. Aparte de polisilazanos y polisiloxazanos, muchos emplean la sensibilidad hidrolítica de los grupos isocianato y de los grupos alcoxisilíficos para inducir el curado mediante humedad a temperatura ambiente. Los sistemas de resinas que utilizan grupos alcoxisilíficos han sido particularmente exitosos. La inmensa mayoría de estos sistemas emplean tetraalcoxisilanos (ortosilicatos) u oligómeros de tetraalcoxisilanos como alcoxisilanos curables por humedad.

Un ejemplo representativo es la Pat. U.S. 5.413.628 de Savin, que enseña una composición curable por humedad que comprende un silicato de alquilo como sustancia formadora de película, polvo de cinc, copos de cinc, sílice amorfa, y ferfosfato, en la que el silicato de alquilo comprende desde alrededor de 5% hasta 20% de ortosilicato de tetraetilo.

La Pat. U.S. 4.810.293 de Sano describe una composición de pintura anticorrosiva que contiene un condensado hidrolizado de tetraalcoxisilicato, polvo de cinc, y óxido de titanio, que sufre un curado por humedad.

La Pat. U.S. 4.277.284 de Ginsberg *et al.* describe una composición de revestimiento rica en cinc, curable por humedad, de un solo envase, que utiliza cinc, un silicato orgánico parcialmente hidrolizado y un aminosilano.

La Pat. U.S. 4.571.268 de Frain *et al.*, describe un revestimiento lleno de cinc, curable por humedad, de un solo envase, que comprende una mezcla de silicato de etilo parcialmente hidrolizado, con grandes cantidades de partes metálicas, tal como polvo de cinc, en un disolvente orgánico, con un nitrato de metal alcalino como catalizador.

La Pat. U.S. 5.508.360 de Cifuentes *et al.*, describe una composición adhesiva de silicio, sensible a la presión, curable por exposición a la humedad ambiental, que comprende una resina de organopolisiloxano que tiene radicales alcoxi u oximino anexos.

La Pat. U.S. 4.526.566 de Homan *et al.*, describe una composición de silicona curable por humedad para revestimientos liberables del adhesivo, que comprende un alcoxisililorganosiloxano, un éster de titanio y un aminoorganosiloxano.

La Pat. U.S. 5.840.794 de Palmer, describe una composición sellante RTV de un polímero con grupos terminales que contienen silicio con al menos dos grupos alcoxi enlazados a silicio, y un catalizador de titanio.

La Pat. U.S. 5.208.300 de Krahne *et al.*, describe composiciones adhesivas de silicona, sensibles a la presión, que son estables en ausencia de humedad, pero que se curan en presencia de humedad, que comprenden un componente adhesivo que tiene radicales alcoxídicos curables, y, opcionalmente, un catalizador para acelerar la reacción de humedad con los radicales alcoxi, para formar enlaces de siloxano.

La Pat. U.S. 5.895.713 de Miyazaki *et al.*, describe un método para tratar un artículo exterior, en el que se usa, en una composición de revestimiento curable por humedad, un agente para tratar la superficie, que comprende un medio que contiene un compuesto de tetraalcoxisilano o un compuesto de silano que tiene un grupo silanol obtenido hidrolizando un oligómero de tal tetraalcoxisilano.

Aunque las resinas de polisilazano y polisiloxazano se han usado para proporcionar revestimientos con buenas propiedades de estabilidad térmica y no humectantes, incluyendo la resistencia a la oxidación y a la corrosión a sustratos metálicos, la mayoría no eran curables por humedad. Otras resinas de polisilazanos y polisiloxazanos proporcionaron revestimientos protectores adherentes, pero requirieron la adición de catalizador o de activador a fin de que se hiciesen curables por humedad a las temperaturas ambientales.

Las Pat. U.S. n^{os} 5.405.655 y 5.919.572 de Blum *et al.* Describen ciertos revestimientos de polisilazano, polisiloxano y polisiloxazanos que se pueden curar en presencia de un donante de oxígeno, tal como agua, con la adición de un catalizador de rutenio. El mecanismo de curado no utiliza grupos alcoxisilíficos como restos reactivos para efectuar el curado por humedad, sino que descansa en la activación de los enlaces Si-H, N-H y OH mediante el catalizador metálico para promover las reacciones de reticulación.

En consecuencia, existe la necesidad de polímeros que contengan silicio que sean útiles para preparar revestimientos mejorados que satisfagan los criterios anteriores, es decir, curables por humedad en condiciones de temperatura ambiente sin requerir la adición de un catalizador o de un activador para el curado rápido; en los que los revestimientos poseen propiedades deseables, a saber, sean adherentes, protectores y estables al calor, a la vez que presenten una excelente dureza, permanezcan intactos incluso cuando el sustrato se deforme, todo ello con una buena resistencia a la corrosión a lo largo del tiempo. Adicionalmente, las composiciones de revestimiento que contienen polímeros de silicio podrían ser no humectantes.

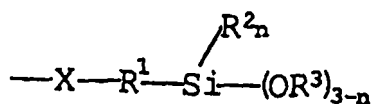
Sumario de la invención

Se ha descubierto que se pueden emplear como resinas en composiciones de revestimiento nuevos polímeros de silazano y siloxazano con grupos alcoxisilíficos selectivamente sustituidos, o mezclas de tales grupos, en los que los polímeros son capaces de ser curados rápidamente por humedad en condiciones de temperatura ambiente, sin requerir la adición de catalizador. Estos revestimientos poliméricos de silazano y siloxazano sustituidos, curables por humedad, no sólo tienen propiedades protectoras, por ejemplo resistencia a la corrosión, sino que proporcionan revestimientos duros, duraderos, con excelente estabilidad térmica, a la vez que presentan buenas propiedades de adhesión frente a un amplio intervalo de sustratos.

Los polímeros que contienen silicio son silazanos y siloxazanos sustituidos con alcoxisililo, de la fórmula:



en la que Z es un polímero de silazano o siloxazano, y A es un grupo alcoxisililo de la fórmula:



en la que X está enlazado a un átomo de silicio de Z, y es O o =NR⁴, en el que R⁴ es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, alqueno inferior, arilo, alcoxi inferior, sililo, siloxilo y silazano;

R¹ es alquileo o alquileo sustituido con un heteroátomo;

R² es un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

(i) hidrógeno,

(ii) hidroxilo,

(iii) alquilo de C1 a C10, ya sea no sustituido o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, alqueno inferior, sililo y -N(R⁵)₂, en el que R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y alqueno inferior,

(iv) alqueno inferior de C1 a C10, ya sea no sustituido o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, sililo y -N(R⁵)₂, y

(v) arilo de 1 ó 2 anillos, no sustituido o sustituido con hidroxilo, alquilo inferior, alqueno inferior, alcoxi inferior, sililo y -N(R⁵)₂,

R³ es el mismo que (iii), (iv) o (v);

n = 0, 1 ó 2, y la relación de número total de grupos OR³ de A a enlaces Si-N en Z es generalmente desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5, preferiblemente desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 1,0, y lo más preferible desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,50.

Generalmente, los nuevos polímeros de silazano y siloxazano sustituidos, Z-A, como se describen aquí anteriormente, se preparan haciendo reaccionar polímeros de silazano o siloxazano reformados con ciertos reactivos que tienen funcionalidades de amina, éster o hidroxilo reactivas. Los nuevos polisilazanos y polisiloxazanos sustituidos con alcoxisililo se preparan calentando una mezcla de un reactivo alcoxisilífico con los polisilazanos o polisiloxazanos escogidos en la relación deseada, con la condición de que la relación del número total de grupos OR³ de A a enlaces Si-N en Z, es decir, el polímero de silazano o siloxazano, preparado mediante la reacción, sea desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5, y preferiblemente desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 1,0, y lo más preferible desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,50.

El polisilazano o polisiloxazano sustituido resultante se puede revestir entonces sobre un sustrato, a partir de una disolución, o sin el uso del disolvente, dependiendo de la forma física de la resina de revestimiento. Para resinas sólidas

y resinas líquidas que tienen una viscosidad elevada, se prefiere el revestimiento con disolvente; para resinas líquidas que tienen una baja viscosidad, se prefiere un método de revestimiento sin disolvente.

Los revestimientos preparados mediante este método se curan en una atmósfera que promueve la reticulación del polímero mediante su reacción con humedad. Estas atmósferas de curado incluyen, pero no se limitan a, aire y otros entornos gaseosos reactivos o no reactivos que contienen humedad, tales como gases inertes como nitrógeno y argón, y gases reactivos tales como amoníaco, hidrógeno, monóxido de carbono, y similares. Usando este método, se logran tiempos de curado rápidos cuando los revestimientos aplicados se exponen a la atmósfera que contiene humedad, a temperatura ambiente.

Los revestimientos curados de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de contextos, en tanto que protejan virtualmente cualquier tipo de sustrato, pero particularmente sustratos metálicos de la degradación térmica oxidativa, corrosión, o ataque químico. Adicionalmente, tales revestimientos también pueden tener propiedades no humectantes, y pueden ser útiles en una variedad de aplicaciones cuando sean deseables características de liberación.

De este modo, un objeto principal de la invención es proporcionar revestimientos y composiciones curables por humedad, caracterizados por estabilidad térmica y resistencia a la corrosión.

Es otro objeto de la invención proporcionar revestimientos de polímeros que contienen silicio con propiedades de estabilidad térmica, y, en el caso de sustratos metálicos, con resistencia a la corrosión.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método para obtener polisilazanos y polisiloxanos sustituidos con alcoxisililo.

Es aún otro objeto de la invención proporcionar un método para revestir sustratos con los revestimientos térmicamente estables y, en el caso de sustratos metálicos, resistentes a la corrosión.

Aún otro objeto principal de la invención es proporcionar sustratos revestidos con revestimientos protectores que sean térmicamente estables y, en el caso de sustratos metálicos, resistentes a la corrosión.

Descripción de las realizaciones preferidas

En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones a continuación, se hará referencia a un número de términos y expresiones que se definen mediante los siguientes significados:

la expresión “resistente a la corrosión”, o sus variaciones, según aparecen en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a revestimientos sobre un sustrato metálico que inhiben la corrosión del sustrato metálico cuando se expone al aire, al calor, o a entornos corrosivos durante períodos de tiempo prolongados.

La expresión “no humectante”, como se usa aquí, se refiere a una superficie de un sustrato que tiene un ángulo de contacto elevado con un líquido, típicamente mayor que 90°. En realizaciones preferidas, “no humectante” se refiere a características no humectantes con agua.

El término “alquilo”, como se usa aquí, se refiere a grupos hidrocarbonados ramificados, no ramificados o cíclicos, saturados, que tienen de 1 a 26 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, eicosilo, tetracosilo, y sucesivamente. Los grupos alquilo preferidos aquí contienen 1 hasta 10, y los más preferidos contienen de 1 hasta 8 átomos de carbono.

La expresión “alquilo inferior”, como aparece en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, pretende abarcar grupos alquilo que oscilan generalmente desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 hasta 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo presentes en los polímeros descritos aquí pueden estar no sustituidos, o pueden estar sustituidos con uno o más grupos funcionales, por ejemplo halógeno, alcoxi, hidroxilo, o similar.

El término “alquileo”, como se usa aquí, se refiere a cadenas hidrocarbonadas ramificadas o no ramificadas, saturadas, difuncionales, que contiene de 1 hasta alrededor de 26 átomos de carbono, que pueden estar no sustituidas, o que pueden estar sustituidas con diversos restos que contienen heteroátomos.

“Alquileo inferior”, como aparece en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, pretende referirse a enlaces alquilénicos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, e incluye ejemplos representativos tales como metileno ($--CH_2--$), etileno ($--CH_2-CH_2--$), propileno ($--CH_2CH_2CH_2--$), 2-metilpropileno ($-CH_2CH(CH_3)CH_2-$), hexileno ($--(CH_2)_6--$), y similares, ya sea no sustituidos, o sustituidos con un grupo “heteroátomo” como se define a continuación.

“Heteroátomo” pretende significar oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo u otros elementos que no son carbono ni hidrógeno.

“Alquileo sustituido con un heteroátomo”, como aparece aquí, pretende significar una sustitución con un heteroátomo, que puede ser externa a la cadena hidrocarbonada de alquileo, o interna en la cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, 2-hidroxipropilo ($--CH_2CHOHCH_2--$) constituye una sustitución con heteroátomo que es externa a la cadena

hidrocarbonada de alquileo, puesto que el encadenamiento de enlaces de carbono en la cadena de alquileo no está roto por el sustituyente heteroatómico. Sin embargo, el grupo alquileo ($--CH_2CH_2NHCH_2--$) constituiría una sustitución con un heteroátomo que es interna a la cadena hidrocarbonada alquilénica, puesto que el encadenamiento de enlaces de carbono está interrumpido por la incorporación de enlaces N-C en la cadena alquilénica.

El término "alcoxi" pretende hacer referencia a grupos alquilo como se definen anteriormente, unidos a través de un enlace de tipo éter, típicamente a un átomo de silicio.

"Alcoxi inferior" se refiere a un grupo alquil-oxígeno que contiene de 1 hasta alrededor de 6 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 hasta alrededor de 4 átomos de carbono.

El término "arilo", como se usa aquí, se refiere a una especie aromática que tiene 1 a 3 estructuras anulares, que puede ser carbocíclica, heterocíclica, monocíclica o policíclica, por ejemplo un resto bicíclico, por ejemplo fenilo o grupos 1- ó 2-naftilo. Opcionalmente, estos grupos están sustituidos con uno hasta alrededor de 4, y más preferiblemente 1 ó 2 sustituyentes de tipo alquilo inferior, alcoxi inferior, hidroxi, amino y/o nitro.

El término "amino", como aparece aquí, pretende significar un grupo amino $-NR_2$ en el que R se selecciona independientemente de hidrógeno o un sustituyente alternativo, típicamente alquilo inferior. El término "amino" pretende así incluir amino primario $-NR_2$, "alquilamino" (es decir, un grupo amino secundario que contiene un único sustituyente alquílico), y "dialquilamino" (es decir, un grupo amino terciario que contiene, por ejemplo, dos sustituyentes alquílicos).

"Halo" o "halógeno" pretende incluir fluoro, cloro, bromo o yodo, y a menudo se refiere a una sustitución para un átomo de hidrógeno.

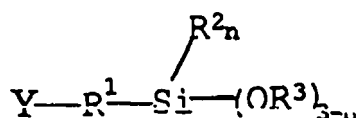
"Silazanos", como aparece en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, pretende incluir compuestos que contienen uno o más enlaces de silicio-nitrógeno, en los que el átomo de nitrógeno está enlazado a al menos dos átomos de silicio, y que puede o no contener unidades cíclicas. Los términos "polisilazano" y "polímero de silazano" pretenden incluir silazanos oligoméricos y poliméricos, es decir, compuestos que incluyen dos o más unidades de silazano monoméricas.

"Siloxazano", como se usa aquí, significa compuestos que contienen uno o más enlaces de silicio-oxígeno en los que el átomo de oxígeno está enlazado a dos átomos de silicio, más uno o más enlaces de silicio-nitrógeno en los que el átomo de nitrógeno está enlazado a dos o tres átomos de silicio, y que puede o no contener unidades cíclicas. De este modo, las expresiones "polisiloxazano" y "polímero de siloxazano" pretenden incluir silazanos oligoméricos y poliméricos, es decir, compuestos que incluyen dos o más unidades de silazano monoméricas, así como dos o más unidades de siloxano monoméricas.

El término "sililo", excepto que se especifique de otro modo, incluye R_3Si- , R_2HSi- , en los que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo y sililo; H_3Si- , siloxilo, siloxacilo y silacilo, y además incluye unidades de sililo que se repiten, o especies "polisililo".

Se ha descubierto que los polímeros de silazano y de siloxazano sustituidos selectivamente, que comprenden sustituyentes de alcóxisililo, se pueden usar como resinas de revestimiento que se curan rápidamente en humedad a temperatura ambiente sin la necesidad de añadir catalizador. Los polímeros de silazano y de siloxazano sustituidos selectivamente de esta invención son aquellos en los que la relación del número total de grupo OR^3 de A a enlaces Si-N en Z es generalmente desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5, preferiblemente desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 1,0, y lo más preferible desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,50.

Los nuevos polímeros de silazano y siloxazano sustituidos se preparan haciendo reaccionar polímeros de silazano o siloxazano preformados con reactivos que tienen funcionalidad reactiva de amina o hidroxilo de la fórmula estructural:



en la que Y es OH, $OCOR^6$ o NHR^6 , en los que R^6 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1 a C8, alqueno C1 a C8, alcoxi inferior, arilo y sililo;

R^1 es alquileo o alquileo sustituido con un heteroátomo;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en:

(i) hidrógeno,

(ii) hidroxilo,

(iii) alquilo de C1 a C10, ya sea no sustituido o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, alqueno inferior, sililo y $-NR^5$, en el que R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y alqueno inferior,

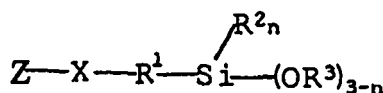
(iv) alqueno inferior de C1 a C10, ya sea no sustituido o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, sililo y $-NR^5$, y

(v) aro de 1 ó 2 anillos, no sustituido o sustituido con hidroxilo, alquilo inferior, alqueno inferior, alcoxi inferior, sililo y $-NR^5$,

R^3 es el mismo que (iii), (iv) o (v);

$n = 0, 1 \text{ ó } 2$.

Los polisilazanos y polisiloxanos sustituidos con alcoxisililo de la presente invención resultan de la reacción de los reactivos alcoxisilílicos descritos anteriormente con polisilazanos, polisiloxanos, o sus mezclas, que comprenden:



en la que Z es el polímero de silazano o de siloxano preformado, y X está enlazado a un átomo de silicio de Z, y los valores para X, R^1 , R^2 , R^3 y n del grupo alcoxisililo son los mismos que los descritos aquí anteriormente.

Los ingredientes básicos en las composiciones de la invención incluyen polisilazanos y polisiloxanos preformados. Se puede usar cualquier polisilazano conocido en la técnica o comercialmente disponible que tenga unidades que se repiten de enlaces de Si-N, incluyendo mezclas de polisilazanos, para preparar las nuevas composiciones sustituidas con alcoxisililo de la invención. De forma similar, para preparar las composiciones, se puede usar cualquier polisiloxano conocido o comercialmente disponible, y sus mezclas. Las composiciones de revestimiento sustituidas con alcoxisililo también se pueden preparar con mezclas heterogéneas que contienen polímeros tanto de silazano como de siloxano preformados.

Como se establece anteriormente, “polisilazano”, como aparece aquí, pretende incluir cualquier composición oligomérica o polimérica. Además, el término “polisilazano” representa un compuesto que incluye una o más unidades de Si-N en las que los átomos de nitrógeno están enlazados a al menos dos átomos de silicio. Por “oligómero” también se pretende significar una molécula o compuesto químico que contiene varias unidades que se repiten, generalmente desde alrededor de 2 hasta 10 unidades que se repiten. “Polímero”, como se usa aquí, significa una molécula o compuesto que comprende un gran número de unidades que se repiten, generalmente mayor que alrededor de 10 unidades que se repiten.

Los silazanos oligoméricos o poliméricos de esta invención pueden ser de naturaleza amorfa o cristalina. Tales composiciones pueden ser líquidas o sólidas, las cuales tienen naturaleza cíclica, lineal o ciclolineal. Preferiblemente, el polisilazano tiene al menos un grupo sililamina, y más preferiblemente al menos dos grupos sililamina terminal y primario como parte de su composición, aunque la presencia de al menos dos enlaces Si-N dentro de la molécula es suficiente para proporcionar la reactividad esencial para la preparación de las nuevas composiciones de la invención.

Los ejemplos representativos de diversos polisilazanos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, polímeros descritos en la patente U.S. 4.482.669, titulada “Polímeros de Organosilazano Precerámicos”, expedida a Seyferth *et al.*; la patente U.S. n° 4.774.312, titulada “Polidisilaciclobutasilazanos”, expedida a Burn; la Pat. U.S. n° 4.689.252 titulada “Composiciones Polisilazánicas que se Pueden Reticular en Presencia de un Compuesto Metálico que Cataliza una Reacción de Hidrosililación”, expedida a Laine *et al.*; la Pat. U.S. n° 4.612.383, titulada “Método para Producir Polisilazanos”, expedida a King *et al.*

También se incluyen dentro de la definición de “polisilazanos” o polímeros de silazano los “poliureasilazanos”, que incluyen los poli(tio)ureasilazanos, tales como los descritos por la Pat. U.S. 5.155.181 titulada “Composición de Polímero de Silazano Modificado con (Tio)amida, que Contiene un Generador de Radicales Libres”, de Schwark, la Pat. U.S. n° 4.929.704 para “Precursores Cerámicos Polisilazánicos Modificados con Isocianato y con Isotiocianato”, también de Schwark, y la Pat. U.S. 5.021.533 para “Composición de Poli(tio)urea-silazano Reticulable que Contiene un Generador de Radicales Libres”, también de Schwark. Las descripciones completas de estas patentes de los Estados Unidos de América, y las referencias contenidas allí, se incorporan aquí como referencia.

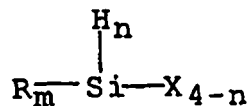
En una alternativa, y preferiblemente, los nuevos polisilazanos se pueden preparar según los métodos expuestos en la patente U.S. 6.329.487, con fecha de 11 de diciembre de 2001, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

ES 2 284 869 T3

De forma resumida, los nuevos polisilazanos preparados se caracterizan por unidades que se repiten de enlaces de silicio-nitrógeno, y que comprenden una cantidad reducida de enlaces Si-H con relación a la cantidad de enlaces Si-H que se encuentran en los halosilanos usados para preparar los nuevos polisilazanos. El término halosilanos pretende incluir organohalosilanos, así como especies inorgánicas.

Los nuevos polisilazanos preferidos se preparan haciendo reaccionar un halosilano, que debe tener al menos un enlace Si-H con amoníaco líquido anhidro, en los que el halosilano tiene la fórmula general:

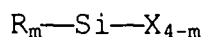
(A)



en la que m es 0 a 2, n es 1 a 3, con tal de que la suma de m + n sea de 1 a 3.

Aunque se prefieren especialmente halosilanos de fórmula (A), otros halosilanos representativos útiles en la preparación de las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen aquellos compuestos representados por la fórmula estructural:

(B)



en la que m es 1, 2 ó 3.

En cada uno de los halosilanos anteriores (A y B), R puede ser idéntico o diferente, es decir, se puede seleccionar independientemente, y puede ser un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, y un grupo arilo sustituido o no sustituido; X es un átomo de halógeno seleccionado de bromo, cloro o yodo. Preferiblemente, cuando m es 2, cada R es el mismo, ya que esos silanos son más fáciles de obtener y están más fácilmente disponibles. Cuando R es metilo o etilo, X es preferiblemente cloro, m es preferiblemente 1, y n es preferiblemente 1.

Los ejemplos representativos de halosilanos y organosilanos adecuados incluyen, pero no se limitan a, diclorosilano, metildiclorosilano, dimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, dietilclorosilano, etildiclorosilano, etildibromosilano, etildiyodosilano, etildifluorosilano, dicloromonofluorosilano, propildibromosilano, isopropildiclorosilano, butildiyodosilano, n-propildiclorosilano, dipropilclorosilano, triclorosilano, n-butildiclorosilano, isobutildiclorosilano, isoamilclorosilano, bencildiclorosilano, naftildiclorosilano, propenildiclorosilano, fenilclorosilano, difenilclorosilano, metiletildiclorosilano, vinilmetilclorosilano, fenilmetilclorosilano, dibencilclorosilano, dicloruro de p-clorofenilsilicio, n-hexildiclorosilano, ciclohexildiclorosilano, dicitoclohexilclorosilano, diisobutildiclorosilano, paratolildiclorosilano, diparatolilclorosilano, paraestirildiclorosilano, etinildiclorosilano, y sus mezclas.

Los organohalosilanos preferidos son metildiclorosilano y dimetildiclorosilano, puesto que están comercialmente disponibles y funcionan bien.

También son útiles las mezclas de halosilanos para preparar el agente reaccionante polisilazánico, debido a que los grupos orgánicos unidos al silicio pueden proporcionar a menudo una variedad de características químicas y/o físicas de uso al polímero. Por ejemplo, los restos orgánicos con un contenido hidrocarbonado elevado pueden ayudar a la solubilidad en el disolvente hidrocarbonado, así como pueden conferir un mayor grado de estabilidad hidrolítica al polisilazano.

Para conferir algunas de las características deseables que ciertos restos orgánicos pueden proporcionar al agente reaccionante polisilazánico, los nuevos halosilanos de fórmula general (A) se pueden mezclar con hasta alrededor de 90% en peso de un halosilano que no contenga un enlace Si-H, tal como una especie que caiga dentro del género de fórmula general (B), antes de la preparación del polisilazano vía amonólisis en amoníaco líquido anhidro. Preferiblemente, el halosilano de la fórmula general (A) anterior se mezcla con el segundo halosilano que no contiene un enlace de Si-H, antes de la amonólisis, en aras de la simplicidad.

Los nuevos compuestos polisilazánicos representados mediante la fórmula estructural (A) en la realización preferida descrita anteriormente se preparan mediante amonólisis, comprendiendo el método las siguientes etapas:

introducir al menos un halosilano, que tiene al menos un enlace Si-H, en amoníaco líquido anhidro, en el que se solubiliza cualquier sal de haluro de amonio formada, y proporciona un medio ácido allí; y

mantener los silazanos formados en el medio ácido para una polimerización posterior, reduciendo de ese modo el número de enlaces de Si-H que estaban presentes inicialmente en el halosilano de partida.

ES 2 284 869 T3

Para producir los polímeros de silazano preferidos descritos anteriormente, no se requiere ningún catalizador metálico ni ningún otro agente catalítico añadido.

El halosilano seleccionado, o sus mezclas, se introduce directamente en, y se hace reaccionar con, amoníaco líquido anhidro. Normalmente, durante la amonólisis, sobre una base estrictamente estequiométrica, son necesarias dos moléculas de amoníaco por cada átomo de halógeno sustituido en un halosilano. Una molécula de amoníaco sustituye al átomo de halógeno, mientras que la segunda molécula de amoníaco forma una sal de haluro de amonio. A este respecto, se ha encontrado que es ventajoso introducirlos a los silanos en una vasija de reacción cerrable, que ya está cargada con un exceso de amoníaco líquido anhidro, preferiblemente al menos el doble de la cantidad de amoníaco como enlaces Si-X presentes. Más preferiblemente, es deseable usar al menos cinco veces la cantidad de amoníaco como enlaces Si-X.

El amoníaco líquido anhidro se mantiene a una temperatura y/o presión suficientes para que permanezca en estado licuado, y, preferiblemente, entre alrededor de -33°C hasta alrededor de 130°C . Como resultado, el amoníaco anhidro, en estado licuado, actúa como un disolvente reactivo que no sólo participa como un nucleófilo en el ataque nucleofílico sobre el halosilano, sino también solubiliza y retiene una cantidad sustancial de sal de haluro de amonio producida durante la amonólisis.

Sin desear estar ligados por ninguna teoría particular de operación, se cree que, al retener el haluro de amonio solubilizado e ionizado en la disolución de amoníaco líquido, la sal ionizada actúa como un catalizador eficaz en el proceso de polimerización, para producir nuevos polisilazanos que no tienen contenido de Si-H procedente de su composición original, sin el uso de catalizadores metálicos añadidos u otros catalizadores añadidos.

Se ha observado que, inicialmente, la reacción transcurre en una fase homogénea, en la que la sal de haluro de amonio generada se solubiliza e ioniza en la disolución de amoníaco líquido anhidro del producto de la amonólisis del silano, reduciendo de ese modo la precipitación de la sal de haluro de amonio, y permitiendo que la sal solubilizada actúe de manera catalítica para polimerizar los productos de la amonólisis de halosilano. Este proceso está acompañado de una reducción de los enlaces Si-H en el producto, con relación al número presente en los agentes reaccionantes halosilánicos y en los productos de la amonólisis. Una vez formado, se encuentra entonces que el producto polisilazánico que tiene un contenido de Si-H reducido se separa espontáneamente de la fase de amoníaco líquido. En esta nueva fase, la capa está esencialmente libre de contaminación de sal de cloruro de amonio.

Como tal, la solubilización del cloruro de amonio evita la contaminación de los productos de la amonólisis con la sal precipitada. El procedimiento descrito anteriormente también elimina la necesidad de introducir un disolvente inerte para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, como se describe en la técnica anterior. Una desventaja evidente de añadir tal disolvente inerte es el problema del manejo del gran desprendimiento de calor que acompaña la cristalización del cloruro de amonio a partir de la mezcla de reacción. Este problema se soslaya en el procedimiento descrito anteriormente, puesto que el cloruro de amonio permanece en disolución en el amoníaco líquido anhidro.

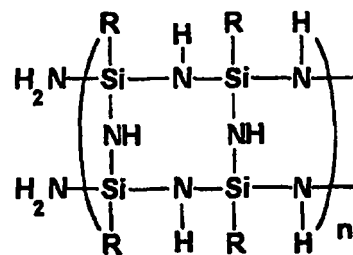
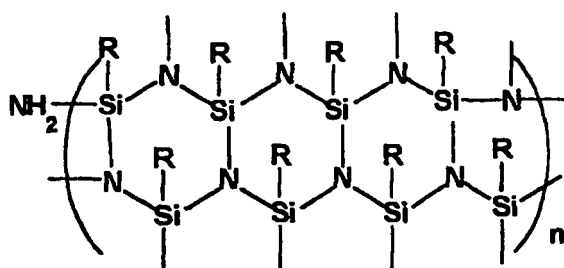
El mecanismo para la polimerización posterior de silazanos formados durante el proceso de amonólisis, en el que se produce una reducción del número de enlaces Si-H presentes en los productos de la amonólisis inicial, no se comprende completamente. Inesperadamente, la polimerización posterior a través de amonólisis se puede efectuar sin sitios activos de amonólisis del silicio-halógeno sobre un compuesto de partida que tiene al menos un enlace Si-H. Se cree que una ruptura heterolítica del enlace Si-H proporciona una ruta para la amonólisis posterior hasta que se han roto y se han hecho reaccionar todos los sitios activos de Si-H, y/o se ha alcanzado la viscosidad preferida.

Los nuevos polisilazanos preferidos para uso en la presente invención se caracterizan por tener un menor número de enlaces Si-H con relación a la cantidad de enlaces Si-H contenidos en los compuestos de partida. La reducción en el número de enlaces Si-H puede oscilar desde alrededor de 10% hasta alrededor de 90%, con relación al número de enlaces Si-H contenidos en los compuestos de partida. Adicionalmente, se ha encontrado que hay un incremento proporcional en las uniones Si-N, que es esencialmente proporcional a la reducción del número de enlaces Si-H. Se cree que los nuevos polisilazanos de fórmula estructural (A) comprenden varias estructuras diferentes, incluyendo morfologías lineales, ramificadas, de escalera, y de anillos condensados, aunque se cree que estos nuevos polisilazanos tienen estructuras anulares aisladas en menor número que los polisilazanos anteriores.

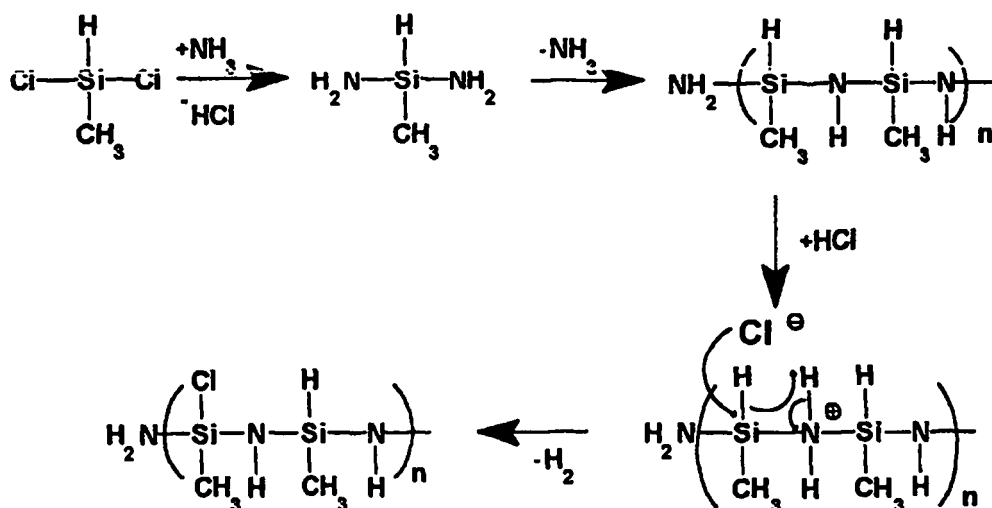
Los ejemplos representativos de un polisilazano que tiene anillos condensados de seis y ocho miembros se muestran en las estructuras (1) y (2) más abajo. Estas estructuras son meramente representativas de los nuevos polisilazanos preparados con los halosilanos de fórmula estructural (A) que emplean los nuevos métodos descritos en la Pat. US 6.329.487, en las que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, alquienilo sustituido o no sustituido, o grupo arilo sustituido o no sustituido, y n es 1 o número entero.

(1)

(2)



Sin desear estar atados por la teoría, se cree que la reacción inicial que conduce a la formación de estos nuevos productos de amonolisis se puede representar generalmente mediante el siguiente esquema que muestra una posible ruta mecanística que usa un compuesto de partida que contiene enlaces de Si-H, tal como metildiclorosilano:



Durante la amonolisis inicial, los enlaces de silicio-cloro sufren la amonolisis, generando un diaminosilano que se convierte después en una molécula lineal que contiene varias unidades repetidas de Si-N. La estructura lineal se estabiliza en el amoníaco líquido anhidro que contiene en él una sal disuelta de haluro de amonio ionizada. Esta sal de haluro de amonio ionizada y disuelta actúa entonces como un catalizador ácido que cataliza la pérdida de un enlace Si-H para generar un nuevo enlace de silicio-cloro sobre la cadena lineal del polímero. El enlace de clorosilano nuevamente generado puede sufrir entonces una amonolisis posterior. Esta reacción transcurrirá hasta que virtualmente todos los enlaces de clorosilicio sufran la amonolisis.

La polimerización se puede realizar en el mismo reactor y en las mismas condiciones usadas para la amonolisis, y sin aislar el producto de la amonolisis del silazano inicial. De este modo, la amonolisis y la polimerización se pueden producir, todos ellos, al mismo tiempo. Se forman dos fases fácilmente separadas, y el nuevo polisilazano se puede aislar fácilmente en estado relativamente puro filtrando y lavando con amoníaco líquido adicional, o con un simple disolvente hidrocarbonado, tal como hexano o heptano.

Los nuevos polisilazanos anteriores, usados como materiales de partida en la preparación de composiciones de revestimiento curables por humedad de esta invención, también están comercialmente disponibles con el nombre Kion™ de Kion Corporation, Columbus, Ohio.

Además del agente reaccionante polisilazánico (Z), para preparar las nuevas composiciones de esta invención sustituidas con alcoxisililo se pueden usar cualquier polisiloxazano o mezcla de polisiloxazanos entre sí, o con polisilazanos conocidos en la técnica o comercialmente disponibles. Además de la definición dada anteriormente, el término "polisiloxazano" también pretende significar cualquier composición oligomérica o polimérica que comprenda una pluralidad de unidades Si-N que se repiten, así como una pluralidad de unidades Si-O que se repiten. Los agentes reaccionantes siloxazánicos oligoméricos y poliméricos de esta invención pueden tener naturaleza amorfa o cristalina.

Tales composiciones pueden ser de naturaleza líquida o sólida, cíclicas, lineales o ciclolineales. Los polisiloxazanos tienen preferiblemente al menos un grupo sililamina, y más preferiblemente al menos dos grupos sililamina terminales y primarios como parte de su composición, aunque la presencia de al menos dos enlaces de Si-N dentro de la molécula es suficiente para proporcionar la reactividad esencial para la preparación de las nuevas composiciones de esta invención.

Los ejemplos representativos de diversos polisiloxazanos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, los polímeros descritos en las patentes U.S. 5.405.655 y 5.919.572 de Blum *et al.*

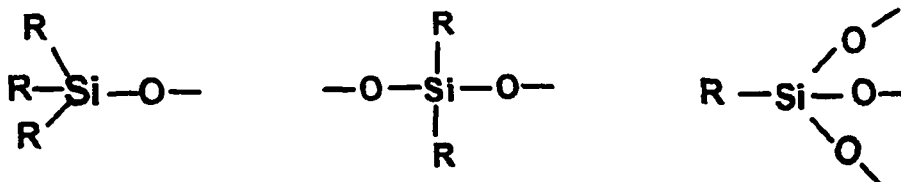
Además de los polisilazanos, polisiloxazanos y sus mezclas discutidas aquí anteriormente para preparar las composiciones de revestimiento de esta invención, se pueden emplear otros polímeros que contienen silicio (Z) para obtener los polímeros que contienen silicio sustituidos con alcoxisililo. Los ejemplos representativos son los nuevos copolímeros de grupos descritos en la Solicitud de Patente U.S. Serie n° 09/793.224, presentada el 26 de febrero de 2001, en trámite junto con la presente, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia. Esta Solicitud enseña la preparación de copolímeros de bloques de silazanos y siloxazanos haciendo reaccionar polisilazanos preformados con polisiloxazanos terminados con grupos sililhidroxi o sililamina.

Los bloques de polisilazano descritos en la Solicitud en trámite junto con la presente pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica, pueden tener estructura cíclica, lineal o ciclolineal, y pueden estar en forma líquida o sólida. Preferiblemente, cada polisilazano contiene al menos cuatro unidades que se repiten, y más preferiblemente desde alrededor de seis hasta más de alrededor de 20 unidades que se repiten. Los bloques de polisilazano pueden contener al menos dos grupos sililamina a través de los cuales se pueden polimerizar con grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo de los bloques de polisiloxano. No obstante, la presencia de al menos un enlace Si-N en el polisilazano será suficiente para promover tal reactividad cuando se use un grupo nucleófilo reactivo para promover la copolimerización de los bloques de polisilazano y polisiloxano usados en la preparación de los nuevos copolímeros de bloques. La reacción de un grupo Si-OH con un grupo Si-NRH (en el que R = hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, etc.) da como resultado la formación de un esquema de enlace Si-O-Si con desprendimiento de amoníaco o de una amina. La reacción de un grupo Si-OH con un grupo Si-NR-Si da como resultado la formación de un grupo Si-O-Si y un grupo Si-NRH. Este grupo Si-NRH puede reaccionar subsiguientemente con un grupo Si-OH adicional para formar un grupo Si-O-Si y una molécula de amoníaco o de amina, como se describe anteriormente. De este modo, en una realización preferida de la invención, los polisilazanos se hacen reaccionar con polisiloxanos funcionales con -OH para preparar copolímeros de bloques en los que los bloques de polisilazano y polisiloxano se unen mediante enlaces Si-O-Si.

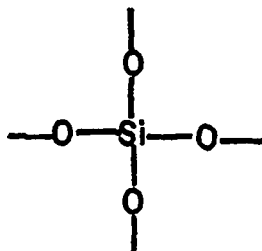
Aunque la descripción anterior ilustra la reactividad de un grupo Si-OH con un polisilazano, se puede usar una variedad de otros grupos nucleófilos para preparar los copolímeros de bloques. De este modo, el polisiloxano usado en la práctica de la invención puede comprender grupos nucleófilos tales como -OH, -NH₂, -NRH, -CO₂H, -SH, y otros, para efectuar los enlaces covalentes deseados entre los bloques de polisilazano y los grupos de polisiloxano de los nuevos copolímeros de bloques. Aunque este grupo es representativo de los tipos de restos nucleófilos que pueden reaccionar con enlaces Si-N en los polisilazanos usados en la práctica de la invención, esto no es limitante. De hecho, para preparar estas nuevas composiciones, se puede usar cualquier grupo nucleófilo que pueda romper el enlace Si-N. El grupo nucleófilo puede estar enlazado directamente a silicio, o puede estar presente en el término de un grupo "espaciador" que está enlazado a silicio. En consecuencia, para la práctica de la invención, también es adecuado un polisiloxano que termina con un grupo aminopropilsililo:



Los bloques de polisilazano se copolimerizan con cualquier polisiloxano o mezclas de diferentes polisiloxanos que estén comercialmente disponibles, o se pueden preparar por métodos bien conocidos en la técnica. El polisiloxano puede contener un sistema polimérico lineal, ramificado, o reticulado, de átomos de silicio y de oxígeno alternados, que tiene las fórmulas generales:



y



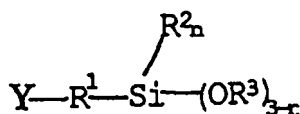
en las que R puede ser igual o diferente, e incluye, pero no se limita a, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, y un grupo arilo sustituido o no sustituido, y similar.

Preferiblemente, el polisiloxano contiene al menos dos grupos funcionales nucleófilos reactivos, incluyendo grupos hidroxilo, grupos amina, grupos ácido, y grupos tiol. Más preferiblemente, un polisiloxano contiene grupos hidroxilo. Se cree que un polímero polisiloxánico que tiene al menos dos y preferiblemente más sustituyentes nucleófilos que actúan como grupos reactivos atacan a los enlaces Si-NH₂ o Si-NH-Si del polisilazano según se describe anteriormente, dando como resultado la ruptura de estos enlaces y la formación de nuevos enlaces. El polisiloxano debería de contener al menos 4 unidades que se repiten; preferiblemente, el polisiloxano contiene alrededor de 6 hasta más de alrededor de 20 unidades que se repiten, para maximizar las propiedades ventajosas de cada segmento en el copolímero de bloques.

El copolímero de bloques polisilazánico/polisiloxánico se puede preparar polimerizando el polisilazano con el polisiloxano. La relación en peso del polisilazano al polisiloxano debería de ser de alrededor de 15:75 hasta alrededor de 85:15 puesto que, a relaciones por encima o por debajo de éstas, a menudo no se efectúa la copolimerización completa de los bloques; la relación en peso preferida de polisilazano/polisiloxano es alrededor de 20:80 hasta alrededor de 80:20. Al menos alrededor del 90% en peso del copolímero debería de estar formado de bloques de polisilazano y polisiloxano que constituyen, cada uno, al menos 10% en peso del copolímero. Cuando se usan polisiloxanos funcionalizados con -OH o -NH₂ para preparar los nuevos copolímeros de bloque, no se requiere ningún catalizador. También, durante la polimerización no se requiere ningún disolvente, pero, si se desea, se puede añadir un disolvente para reducir la viscosidad.

Aunque la copolimerización se puede realizar en la preparación de los bloques a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, o incluso por debajo de ella, se pueden lograr tasas de reacción económicamente más atractivas calentando las mezclas de reacción hasta al menos 45°C, y más preferiblemente desde alrededor de 65°C hasta alrededor de 100°C. La reacción requiere típicamente desde alrededor de una hasta alrededor de dos horas. La reacción está terminada cuando se detiene el desprendimiento de gases. Aunque el copolímero de bloques fluiría libremente sin disolvente añadido, la viscosidad se puede reducir, si se desea, mediante adición de un disolvente hidrocarbonado aromático, tal como tolueno, xileno, un disolvente hidrocarbonado alifático tal como heptano, decano, o dodecano, un disolvente de tipo éter, tal como tetrahidrofurano o anisol, un disolvente de tipo éster, tal como acetato de hexilo o propionato de butilo, o un disolvente cetónico tal como acetona, metiletilcetona, y similar.

Como se describe aquí anteriormente, los nuevos polisilazanos y polisiloxanos curables por humedad se preparan haciendo reaccionar un polisilazano o polisiloxano preformado con reactivos que tengan funcionalidad reactiva de amina o hidroxilo. Los reactivos alcoxisilíficos útiles en la práctica de esta invención tienen la fórmula estructural:



en la que Y es OH, OCOR⁶ o NHR⁶, y los valores de R¹ a R³, R⁶ y n son los mismos que los descritos aquí hasta ahora.

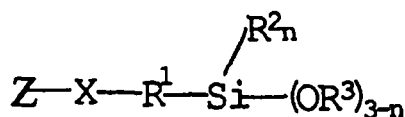
Los reactivos alcoxisilíficos representativos, útiles para la práctica de esta invención, incluyen, pero no se limitan a, acetoximetiltrimetoxisilano, acetoximetiltrimetoxisilano, acetoxipropiltrimetoxisilano, N-(3-acriloxi-2-hidroxipropil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, (3-acriloxi-propil)dimetildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)trimetoxisilano, 3-(N-alilamino)propiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxi-silano, (aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-amino-etil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(6-aminoetil)amino-propiltrimetoxisilano, 3-(m-aminofenoxi)propiltrimetoxi-silano, m-aminofeniltrimetoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-(3-aminopropoxi)-3,3-dimetil-1-propeniltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetilettoxosilano, 3-aminopropilmetildietoxosilano, 3-aminopropiltrimetoxi-silano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-tris(metoxietoxietoxi)silano, benzoiloxipropiltrimetoxisilano, bis-(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltrimetoxisilano, (metacriloximetil)dimetiletoxi-silano, metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloxipropildimetilettoxosilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropil-tris(metoxietoxi)silano, N-metilaminopropilmetildimetoxi-silano, N-metilaminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-aminopropiltrimetoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)-dietilentriamina.

ES 2 284 869 T3

Se prefieren acetoximetil-trietoxisilano, acetoxi-metiltrimetoxisilano, acetoxi-propiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltri-metoxisilano, 3-(3-amino-propoxi)-3,3-dimetil-1-propenil-trimetoxisilano, 3-amino-propiltri-tetoxisilano, 3-amino-propiltrimetoxisilano y (3-trimetoxisililpropil)diethylentriamina.

Los más preferidos son miembros seleccionados del grupo que consiste en N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltri-tetoxisilano, 3-aminopropiltri-metoxisilano, y (3-trimetoxisililpropil)-diethylen-tri-amina.

Los polímeros representativos específicos sustituidos con alcoxisililo de la invención incluyen los siguientes:



Z	X	R1	R2	R3	n
polisilazano	=NH	propileno	-	C ₂ H ₅ -	0
polisilazano	=NH	propileno	-	CH ₃ -	0
polisilazano	=NCH ₃	propileno	-	C ₂ H ₅ -	0
polisilazano	=NCH ₃	propileno	-	CH ₃ -	0
polisilazano	=NH	-(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ -	-	C ₂ H ₅ -	0
polisilazano	=NH	-(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ -	-	CH ₃ -	0

en la que Z contiene sólo hidrógeno y grupos metilo enlazados a silicio.

Los nuevos polisilazanos y polisiloxazanos sustituidos con alcoxisililo de la presente invención se preparan calentando simplemente el polisilazano o polisiloxazano deseado, o mezclas de polisilazanos y polisiloxazanos, en presencia de un reactivo alcoxisilílico. La cantidad de reactivo alcoxisilílico se escoge de manera que la composición final contenga una relación en la que el número total de grupos OR³ de A a enlaces Si-N en Z sea generalmente de alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5, preferiblemente de alrededor de 0,1 hasta alrededor de 1,0, y lo más preferible de alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,50.

La reacción se realiza típicamente sin disolvente, puesto que los reactivos alcoxisilílicos preferidos, los polisilazanos y los polisiloxazanos son típicamente líquidos. Sin embargo, la reacción se puede realizar opcionalmente en un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen disolventes hidrocarbonados tales como tolueno, hexano, o heptano, disolventes de tipo éter tales como tetrahydrofurano o dimetoxietano, o disolventes cetónicos secos tales como acetona, metiletilcetona, y similares.

La reacción generalmente se realiza en un intervalo desde alrededor de 25° hasta alrededor de 150°C, y más específicamente desde alrededor de 50° hasta 120°C, y lo más preferible desde alrededor de 80° hasta alrededor de 110°C. Los tiempos para que las reacciones terminen oscilan generalmente desde alrededor de 10 minutos hasta alrededor de 2 horas.

Cuando se omite el disolvente, el producto de la reacción se puede usar directamente al enfriarlo, sin tratamiento posterior. Cuando se emplea un disolvente, éste se puede eliminar mediante técnicas convencionales, tal como destilación. Como alternativa, la disolución del producto de la reacción en el disolvente se puede usar directamente para revestir un sustrato.

Los sustratos revestidos según esta invención se preparan revistiendo la composición polisilazánica o polisiloxazánica sustituida con alcoxisililo directamente sobre el sustrato de interés, con tal de que el polímero sea un líquido de baja viscosidad. Cuando el polímero es un sólido o un líquido de viscosidad elevada, el polisilazano o polisiloxazano sustituido con alcoxisililo se puede disolver en un disolvente orgánico compatible, para preparar una disolución de revestimiento.

Los disolventes preferidos para preparar las disoluciones de revestimiento son tales que no reaccionen con el polímero (por ejemplo, generalmente se deberían de evitar disolventes alcohólicos o amínicos cuando se preparan revestimientos de polisilazanos y polisiloxazanos cuando se desee reactividad del disolvente), y son suficientemente volátiles para facilitar el secado de los revestimientos. También, es deseable evitar el uso de disolventes dañinos, tales como benceno, tricloroetileno, y similar. Los ejemplos de disolventes particularmente preferidos incluyen tolueno,

tetrahidrofurano y hexano. Generalmente, las disoluciones de revestimiento se formulan con una cantidad desde 0,1% en peso hasta 99% en peso de polímero, y más específicamente desde 0,1% en peso hasta alrededor de 20% en peso de polímero, y lo más preferible desde 0,1% en peso hasta alrededor de 10% en peso de polímero.

5 También puede ser deseable incorporar polvos orgánicos o inorgánicos en las composiciones de revestimiento. Esto se puede hacer por un número de razones, la más obvia de las cuales es incrementar la viscosidad de las disoluciones de revestimiento para permitir la preparación de una pasta, o una disolución relativamente espesa, de forma que se pueda “pintar” sobre un sustrato, o para proporcionar unas características específicas de comportamiento al revestimiento. Por ejemplo, se pueden mezclar polvos metálicos, tales como cobre, hierro, circonio, titanio, wolframio, molibdeno, 10 cinc y aluminio, con la disolución polimérica, antes del revestimiento. Tal técnica es útil, por ejemplo, para proporcionar una barrera contra la corrosión sobre la superficie de un sustrato metálico. La incorporación del polvo metálico en la disolución del revestimiento es útil también para preparar un revestimiento más duro, independientemente del sustrato (en cuyo caso los polvos metálicos preferidos incluyen polvos de circonio, titanio, wolframio, molibdeno y hafnio).

15 También puede ser deseable incorporar polvos cerámicos y vidrios, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro, carburo de titanio, nitruro de titanio, carburo de wolframio, óxido de molibdeno, sílice y óxido de aluminio, típicamente con el fin de crear un revestimiento más duro, pero también útil para proporcionar una superficie no conductora sobre un sustrato conductor, para proporcionar revestimientos resistentes a la corrosión, revestimientos 20 resistentes a impactos, y revestimientos que tienen un coeficiente de expansión térmica distinto, es decir, con relación a la superficie del sustrato. La inclusión de polvos de sílice, nitruro de boro, nitruro de aluminio u óxido de berilio, en la disolución de revestimiento, es deseable en aplicaciones electrónicas, en tanto que estos materiales sean buenos dieléctricos. También se puede usar polvo de carbón (incluyendo polvo de carbón pirolítico y polvo de grafito) y polvos orgánicos, tales como polvos de Teflon®, polisiloxano, policarbonato, o poliamida, para espesar las disoluciones de 25 revestimiento. Además, se pueden emplear diversos polvos minerales, tales como arcillas, que pueden actuar como tixótropos.

La invención contempla revestir una amplia variedad de sustratos empleando las composiciones poliméricas y los métodos descritos aquí. Incluyen sustratos que comprenden materiales metálicos, cerámicos, de vidrio y orgánicos, 30 tales como poliésteres, nilones, acrilatos, etc. Los ejemplos representativos específicos de sustratos metálicos incluyen acero, aluminio, cobre y sus aleaciones. Los ejemplos de materiales cerámicos incluyen nitruro de silicio, carburo de silicio, sílice, alúmina, circonia, y similares. Se apreciará por los expertos en la técnica que las listas anteriores son meramente ilustrativas de diversos materiales que se pueden revestir usando las composiciones y métodos descritos actualmente, y de ninguna manera limitan los sustratos diferentes con los que es útil la invención.

35 También se entenderá que los presentes métodos son también útiles en el revestimiento de sustratos que tengan formas diferentes, por ejemplo, sustratos que tienen superficies planas, lisas, artículos moldeados que tienen superficies curvas, fibras, telas, y similares.

40 Los revestimientos se pueden aplicar sumergiendo el sustrato en las composiciones de revestimiento mencionadas anteriormente. Como alternativa, los revestimientos se pueden aplicar mediante técnicas de pintura, frotamiento, pulverización o revestimiento por giro. Estos procedimientos proporcionarán típicamente revestimientos poliméricos puros que tienen grosores de hasta alrededor de 75 micrómetros por revestimiento para los polímeros curados, pero pueden proporcionar revestimientos del orden de 1 micrómetro o incluso más finos, si se desea. Si se desea un 45 revestimiento más grueso, se pueden proporcionar múltiples capas de revestimiento. Las capas pueden comprender los mismos materiales poliméricos o diferentes, y se pueden aplicar a partir de composiciones de revestimiento que pueden contener o no un disolvente.

50 Los revestimientos se pueden curar a temperaturas que oscilan desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 50°C. Preferiblemente, el curado se realiza a temperaturas que no superan alrededor de 100°C.

Los revestimientos preparados mediante métodos de la invención se curan en una atmósfera que promueve la reticulación del polímero mediante su reacción con humedad. Estas atmósferas de curado incluyen, pero no se limitan a, aire y otros entornos gaseosos reactivos o no reactivos que contienen humedad, gases inertes como nitrógeno y 55 argón, y gases reactivos tales como amoníaco, hidrógeno, monóxido de carbono, etc. Se logran tiempos de curado rápidos usando este método cuando los revestimientos aplicados se exponen a la atmósfera que contiene humedad, a la temperatura ambiente.

Los revestimientos así proporcionados se pueden usar en una amplia variedad de contextos, en tanto que protejan 60 virtualmente cualquier tipo de sustrato de la degradación térmica oxidativa, de la corrosión o del ataque químico. Los revestimientos también se pueden usar para fortalecer sustratos quebradizos sensibles relativamente defectuosos, tales como vidrio, y, como se ha señalado anteriormente aquí, pueden ser útiles para proporcionar una superficie no humectante. Los revestimientos pueden ser útiles adicionalmente para proporcionar aislamiento eléctrico y/o unión o compatibilidad de las interfases entre diferentes tipos de materiales.

65 Los siguientes ejemplos de los mejores modos se proporcionan para permitir a aquellos de pericia normal en la técnica, con una descripción compatible, saber cómo llevar a cabo los métodos de la invención, y obtener los revestimientos térmicamente estables, resistentes a la corrosión reivindicados aquí, y no pretenden limitar el alcance

ES 2 284 869 T3

de lo que se considera como la invención. Excepto que se indique de otro modo, las partes son partes en peso, la temperatura está dada en grados centígrados, y las presiones son la atmosférica o próxima a ella.

Ejemplo 1

Parte A

Primero se preparó un agente reaccionante de copolímero de silazano preferido, según el Ejemplo 1 de la Pat. U.S. 6.329.487, mediante coamonólisis de una mezcla de 673,5 gramos de metildiclorosilano y 346,9 gramos de dimetildiclorosilano.

Parte B

Se preparó un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\text{=Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,42, según las siguientes etapas:

Se amasaron juntos, a temperatura ambiente, durante un período de 1 hora, 10,53 kg del copolímero de silazano preparado según la Parte A anterior y 5,19 kg de 3-aminopropiltriethoxisilano, y después se dejó reposar sin agitar, durante 12 horas. La mezcla se calentó entonces lentamente hasta 78°C con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno. Se observó un desprendimiento notable de gas cuando la temperatura de la calefacción alcanzó 55°C. El desprendimiento de gas continuó hasta que la temperatura alcanzó 70°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 72°C durante un período de 2 horas, y después se dejó enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación constante.

El producto resultante fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 21,5 cp, medida usando un viscosímetro digital de cono y placa Wells-Brookfield.

Los espectros de FT-IR se obtuvieron usando un espectrómetro Nicolet Magna-IR 550, con un adaptador ATR. Los números de onda se presentaron como cm^{-1} en los que las absorbancias (w) = débil; (m) = media y (s) = fuerte. El análisis de RT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3385(w), 2958(w), 2927(w), 2896(w), 2120(m), 1442(w), 1390(w), 1253(m), 1166(m), 1104(m), 1074(m), 940(s), 896(s), 831(m), 781(m).

Ejemplo 2

El siguiente experimento se realizó para demostrar la preparación de un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\text{=Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,12, según el siguiente protocolo:

se añadieron 162,3 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano, a temperatura ambiente, con agitación constante, a 1190,2 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A. La mezcla de reacción se calentó entonces lentamente hasta 78°C con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se mantuvo a esta temperatura durante 1,5 horas, después de lo cual se detuvo el calentamiento, y se dejó que la mezcla de reacción se enfriase lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación, en nitrógeno.

El producto resultante fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 24,8 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3377(w), 2957(w), 2897(w), 2119(m), 1391(w), 1253(m), 1167(m), 1105(w), 1079(w), 935(s), 893(s), 831(m), 783(s).

Ejemplo 3

Se preparó un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\text{=Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,12, mediante un programa de calentamiento de 2 etapas, mediante el siguiente método:

se añadieron 290,7 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano a temperatura ambiente con agitación constante a 2131,8 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A. La mezcla de reacción se calentó entonces lentamente hasta 150°C con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó transcurrir a esta temperatura durante 1,5 horas, después de lo cual se detuvo el calentamiento y se dejó que la mezcla de reacción se enfriase lentamente hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó entonces lentamente hasta 78°C con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se mantuvo a 78°C durante 1 hora, y después se dejó enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación, en nitrógeno.

El producto resultante fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 32,7 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3385(w), 2956(w), 2898(w), 2118(m), 1391(w), 1253(m), 1167(m), 1105(w), 1079(w), 935(s), 893(s), 831(m), 783(m).

ES 2 284 869 T3

Ejemplos 4-6

Se realizaron otros experimentos para demostrar la preparación de polisilazanos sustituidos con sililalcoxi, curables por humedad, que tienen relaciones de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,37, 0,29, y 0,22.

Se prepararon tres mezclas separadas de 3-aminopropiltrimetoxisilano y del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A, anterior, amasando los dos reactivos a temperatura ambiente en las siguientes relaciones:

- a) 202,10 gramos del copolímero de silazano con 86,61 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano [relación de grupo $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ a enlace Si-N de 0,37];
- b) 175,90 gramos del copolímero de silazano con 58,70 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano [relación de grupo $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ a enlace Si-N de 0,29], y
- c) 175,00 gramos del copolímero de silazano con 45,10 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano [relación de grupo $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ a enlace Si-N de 0,22].

Cada mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 120°C con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno. Al alcanzar 120°C, se detuvo el calentamiento, y se dejó que las mezclas de reacción se enfriasen lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno.

El producto (a) fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 18,9 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3379(w), 2958(w), 2927(w), 2895(w), 2120(m), 1442(w), 1391(w), 1253(m), 1167(m), 1104(m), 1079(m), 940(s), 896(s), 831(m), 784(m).

El producto (b) fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 21,5 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3384(w), 2957(w), 2897(w), 2120(m), 1442(w), 1391(w), 1253(m), 1167(m), 1104(m), 1078(w), 940(s), 895(s), 831(m), 783(m).

El producto (c) fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 25,1 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3379(w), 2957(w), 2898(w), 2120(m), 1391(w), 1253(m), 1167(m), 1104(w), 1078(w), 940(s), 894(s), 830(m), 783(m).

Ejemplo 7

Se preparó un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, con una relación de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,21, según las siguientes etapas:

se añadieron gradualmente 258,95 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano a 1035,80 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A, anterior, con agitación constante a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó entonces gradualmente hasta una temperatura de 125°C con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno. Se observó desprendimiento de gas durante el calentamiento hasta 125°C. Al alcanzar 125°C, se detuvo el calentamiento, y se dejó que la mezcla de reacción se enfriase hasta la temperatura ambiente con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno, y se agitó toda la noche a temperatura ambiente.

Seguidamente se añadieron, de una sola vez, otros 258,95 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano a la mezcla de reacción, a temperatura ambiente con agitación en nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó entonces nuevamente de forma gradual hasta 125°C. Después de que se calmó el desprendimiento de gas, se retiró el calor, y se dejó que la mezcla de reacción se enfriase hasta la temperatura ambiente con agitación constante en nitrógeno.

El producto resultante fue un líquido claro incoloro con una viscosidad de 16,9 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3379(w), 2956(w), 2927(w), 2895(w), 2120(m), 1442(w), 1390(w), 1253(m), 1167(m), 1104(m), 1078(m), 936(s), 896(s), 831(m), 784(m).

Ejemplo 8

Se realizó un experimento adicional para demostrar la preparación de un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililmetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_3$, a enlace Si-N de 0,35, según las siguientes etapas:

se amasaron juntos, a temperatura ambiente, 100,0 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A, anterior, y 49,3 gramos del N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano. La mezcla de reacción se calentó entonces gradualmente hasta 50°C con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno, y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La temperatura de la reacción se elevó entonces hasta 75°C, y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora adicional. Después, el calentamiento se detuvo, y se dejó que la mezcla de reacción se enfriase lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación en una atmósfera de nitrógeno.

ES 2 284 869 T3

El producto fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de 30,7 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3377(w), 2954(w), 2838(w), 2118(m), 1457(w), 1408(w), 1252(m), 1172(m), 1085(m), 936(s), 895(s), 827(m), 783(m).

5 Ejemplo 9

Se preparó un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililmetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_3$, a enlace Si-N de 0,35, según las siguientes etapas:

10 se amasaron juntos, a temperatura ambiente, 100,0 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A, anterior, y 49,3 gramos del N-(2-amino-etil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó entonces gradualmente hasta 110°C con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno. El desprendimiento de gas durante el calentamiento fue inicialmente muy pronunciado, pero se calmó rápidamente. Después de 2 horas de agitación a 110°C, se detuvo el calentamiento, y la mezcla de reacción se dejó
15 enfriar hasta la temperatura ambiente con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno.

El producto fue un líquido claro incoloro que tiene una viscosidad de <10.000 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3378(w), 2954(w), 2833(w), 2123(m), 1460(w), 1407(w), 1367(w), 1342(w), 1254(m), 1183(m), 1085(m), 940(s), 900(s), 834(m), 778(m).

20 Ejemplo 10

Se preparó un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, usando una mezcla de reactivos de 3-aminopropiltriethoxisilano y N-(2-aminoetil)-3-amino-propiltrimetoxisilano, en el que el producto tuvo una relación de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$, y grupo sililmetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_3$, combinados, a enlace Si-N de 0,38. El polímero se preparó según lo siguiente:

se amasaron juntos a temperatura ambiente 100,0 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A anterior, 29,9 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano, y 19,4 gramos de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, y se calentaron entonces gradualmente hasta 50°C con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno. Se dejó que la reacción transcurriese a 50°C durante un período de 2 horas, después de lo cual la temperatura de la reacción se elevó hasta 75°C. Se dejó que la reacción transcurriese a 75°C durante un período adicional de 2 horas, después de lo cual la temperatura se elevó nuevamente hasta 100°C. Después de 10 minutos a 100°C, el calentamiento se detuvo, y se dejó que el producto se enfriase lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación constante en
35 una atmósfera de nitrógeno.

El producto formado fue un líquido claro incoloro, con una viscosidad de 21,5 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3378(w), 2956(w), 2898(w), 2837(w), 2119(m), 1443(w), 1391(w), 1253(m), 1167(m), 1103(m), 1080(m), 940(s), 895(s), 830(m), 782(m).

40 Ejemplo 11

Se realizó un experimento para demostrar la preparación de un polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,34, a una temperatura de reacción de 125°C, usando un reactivo de acetoxipropiltrimetoxisilano.

Se amasaron 10,0 gramos de acetoxipropiltrimetoxisilano con 20,0 gramos del copolímero de silazano preparado según el Ejemplo 1, Parte A anterior. Se añadieron 10 gotas de ácido acético glacial a la mezcla de reacción, para promover la reacción en el enlace de éster. La mezcla de reacción se calentó entonces hasta 120°C con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno. Se dejó que la reacción transcurriese a 120°C durante 2 horas, después de lo cual se detuvo el calentamiento, y se dejó que la mezcla se enfriase lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación en nitrógeno.

El producto formado fue un líquido claro incoloro, con una viscosidad de 26,6 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3365(w), 2955(w), 2900(w), 2841(w), 2120(m), 1736(m), 1466(w), 1413(w), 1387(w), 1366(w), 1252(m), 1171(m), 1087(m), 940(s), 895(s), 823(m), 781(w).

Ejemplo 12

60 Se preparó un polisilazano sustituido con sililalcoxi y con fluorocarbono, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,51, según las siguientes etapas:

primero se preparó un terpolímero de silazano mediante coamonólisis de 100 gramos de (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil)metildiclorosilano, 152,7 gramos de dimetildiclorosilano, y 515,4 gramos de metildiclorosilano, según los procedimientos esquematizados en el Ejemplo 1 de la Pat. US 6.329.487. La reacción proporcionó 331,2 gramos de un terpolímero de silazano claro incoloro, que tiene una viscosidad de 35,3 cp.

ES 2 284 869 T3

Después se amasaron 203,3 gramos de este terpolímero con 100 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano a temperatura ambiente, y se calentó por etapas hasta temperaturas de 50°C, 65°C y 75°C, con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno. Cuando la temperatura alcanzó 75°C, la mezcla de reacción se agitó durante un período de 1 hora, después de lo cual se terminó el calentamiento. El producto de la reacción se dejó entonces enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación constante en nitrógeno.

El producto formado fue un líquido claro incoloro, con una viscosidad de 20 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3383(w), 2972(w), 2928(w), 2897(w), 2124(m), 1442(w), 1391(w), 1365(w), 1253(m), 1166(m), 1104(m), 1079(m), 941(s), 897(s), 831(m), 780(m), 707(m).

Ejemplo 13

Parte A

Como alternativa, los polímeros de la invención, curables por humedad, se pueden preparar a partir de copolímeros de bloques. Una clase preferida de copolímeros de bloques son los del tipo de polisilazano/polisiloxanos descritos en la Solicitud de Patente U.S. 09/793.224, presentada el 26 de febrero de 2001, en trámite junto con la presente. Según el Ejemplo 5 de la Solicitud anterior en trámite junto con la presente, se preparó un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo mediante coamonólisis de una mezcla de metildiclorosilano y dimetildiclorosilano, seguido de la reacción con un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo.

Parte B

Se preparó un copolímero de bloques de polisiloxano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,46, según las siguientes etapas:

se añadieron 61,57 gramos de 3-aminopropiltriethoxisilano, a temperatura ambiente con agitación constante, a 186,57 gramos del copolímero de bloques de polisiloxano preparado según la Parte A de este Ejemplo. La mezcla de reacción se calentó entonces lentamente hasta 120°C con agitación constante, en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, después de lo cual se detuvo el calentamiento, y la mezcla de reacción se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente con agitación en nitrógeno.

El producto resultante fue un líquido claro incoloro, que tiene una viscosidad de 16,4 cp. El análisis de FT-IR indicó picos característicos a los siguientes números de onda: 3386(w), 2060(w), 2928(w), 2897(w), 2115(w), 1442(w), 1391(w), 1256(m), 1167(m), 1102(s), 1079(s), 1018(m), 927(s), 905(s), 793(s).

Ejemplo 14

Parte A

La preparación de un poliureasilazano preferido, usado como agente reaccionante en la práctica de esta invención, se llevó a cabo mediante coamonólisis de una mezcla de metildiclorosilano y vinilmetildiclorosilano, seguido de la reacción con isocianato de fenilo, como se enseña en el Ejemplo 1 de la Patente U.S. 4.929.704 de Schwark.

Parte B

Preparación de un poliureasilazano sustituido con alcoxisililo, curable por humedad, que tiene una relación de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,42.

Se mezclaron 108,40 g del poliureasilazano preparado según la Parte A anterior, y 53,39 g de 3-aminopropiltriethoxisilano, y se calentaron lentamente hasta 78°C con agitación constante y en una atmósfera de nitrógeno. Se observó un desprendimiento pronunciado de gas cuando la temperatura de calentamiento alcanzó 55°C. El desprendimiento de gas continuó hasta que la temperatura alcanzó 70°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 78°C durante un período de 2 horas, y después se dejó enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente con agitación constante.

El producto resultante fue un líquido amarillo pálido, claro, que tiene una viscosidad de 32 cp. El análisis de FT-IR identificó picos característicos a los siguientes números de onda (cm^{-1}): 3386(w), 3047(w), 2972(w), 2895(w), 2124(m), 1442(w), 1391(w), 1253(m), 1166(m), 1103(m), 1079(m), 945(s), 897(s), 786(m).

La siguiente serie representa estudios comparativos realizados usando las resinas de revestimiento claras, sustituidas con sililalcoxi, curables por humedad, de la presente invención:

ES 2 284 869 T3

Ejemplos 15-17

Parte A

5 El copolímero de silazano preparado en el Ejemplo 1, Parte A (sin disolvente añadido), se revistió mediante brocha sobre un panel de acero que se había desengrasado frotando con acetona, y se preparó adicionalmente frotando con una disolución acuosa al 5% de hidróxido amónico.

10 El revestimiento no se curó cuando se dejó durante varios días sobre el panel en condiciones de temperatura ambiente.

Parte B

15 Los polisilazanos sustituidos con sililalcoxi, curables por humedad, preparados en los Ejemplos 1, 4, 5 y 6, que contienen relaciones de grupo sililetoxi, $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, a enlace Si-N de 0,42, 0,37, 0,29 y 0,22, respectivamente, se revistieron mediante brocha (sin disolvente añadido) también sobre paneles de acero que se habían desengrasado frotando con acetona, y se prepararon adicionalmente frotando con una disolución acuosa al 5% de hidróxido amónico. El revestimiento preparado usando el polímero, que tiene una relación de grupo sililetoxi a enlace Si-N de 0,42, estaba seco al tacto en 1 hora. El revestimiento preparado usando el polímero que tiene una relación de grupo sililetoxi a enlace Si-N de 0,37 estaba seco al tacto en 2 horas; y los revestimientos preparados usando los polímeros que tienen relaciones de grupo sililetoxi a enlace Si-N de 0,29 y 0,22 estaban secos al tacto después de un tiempo de varias horas. Todos formaron revestimientos duros, incoloros, claros, después de haberlos dejado curar durante al menos 24 horas. El análisis de la energía de superficie del revestimiento curado indicó un ángulo de contacto con agua de 98,6°, y una energía de superficie de 17,8 dinas/cm ($17,8 \times 10^{-3}$ newtons/m).

25 Ejemplos 18-19

Los polisilazanos sustituidos con sililalcoxi, curables por humedad, preparados según los Ejemplos 8 y 9 aquí anteriormente, que contienen ambos una relación de grupo sililmetoxi, $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3$, a enlace Si-N de 0,35, pero preparados a diferentes temperaturas, se revistieron mediante brocha (sin disolvente añadido) sobre paneles de aluminio que se habían desengrasado frotando con acetona. Ambos revestimientos se curaron completamente toda la noche hasta producir revestimientos duros, incoloros, claros.

Ejemplo 20

35 Parte A

El copolímero de bloques de polisilazano/polisiloxano, preparado en el Ejemplo 13, Parte A, se revistió mediante brocha (sin disolvente añadido) sobre un sustrato de panel de aluminio que se había desengrasado frotando con acetona. El revestimiento no se curó después de dejarlo sobre el sustrato en condiciones de temperatura ambiente durante varios días.

Parte B

45 El copolímero de bloques de polisiloxano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, preparado en el Ejemplo 13, Parte B, se revistió (sin disolvente añadido) sobre un panel de aluminio que se había desengrasado frotando con acetona. El revestimiento se curó completamente toda la noche hasta dar un revestimiento liso, claro. El análisis de la energía de superficie del revestimiento curado indicó un ángulo de contacto con agua de 98,6°, y una energía de superficie de 15,4 dinas/cm ($15,4 \times 10^{-3}$ newtons/m).

50 Ejemplo 21

Parte A

55 El poliureasilazano preparado en el Ejemplo 14, Parte A, se revistió mediante brocha (sin disolvente añadido) sobre un sustrato de aluminio que se había desengrasado frotando con acetona. El revestimiento no se curó cuando se dejó durante varios días en condiciones de temperatura ambiente.

Parte B

60 El poliureasilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, preparado en el Ejemplo 14, se revistió (sin disolvente añadido) sobre un panel de aluminio que se había desengrasado frotando con acetona. El revestimiento se curó completamente toda la noche hasta dar un revestimiento liso, claro.

Ejemplo 22

65 La siguiente composición de revestimiento pigmentada de gris plata, que tiene una durabilidad a una temperatura excepcionalmente elevada, se preparó usando el polisilazano sustituido con sililalcoxi, curable por humedad, del Ejemplo 1, Parte B.

ES 2 284 869 T3

Se preparó un revestimiento de alta temperatura, de un solo paquete, mezclando los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

5	Reacción del alcoxisilazano	porcentaje en peso
	Producto del Ejemplo 1, Parte B	18,1
10	Disolvente Aromatic 100®*	6,3
	Polvo de aluminio	18,1
	Polvo de carburo de boro	2,6
15	Polvo de óxido de circonio	43,9
	Hidrocarburos volátiles destilados	11,0
		100,0%
20	* Disponible de Exxon Mobil Corp.	

La formulación de revestimiento se revistió entonces mediante brocha sobre un panel de acero que se había desengrasado frotando con acetona. Después, el revestimiento se dejó curar por humedad a temperatura ambiente durante 12 horas, y el panel de acero revestido se calentó en una atmósfera de aire hasta 500°C durante 3 horas. No se observó degradación térmica ni oxidativa del revestimiento.

El revestimiento se ensayó entonces según los métodos de ensayo de ASTM para la niebla salina y para la humedad de condensación. El revestimiento tuvo las siguientes características de comportamiento:

30

Ensayo	Sustrato	Exposición (Horas)	Protección del Revestimiento		
			Campo	Traza	
35	Niebla salina	S.B. Steel	600	manchas rojas	Ligera he-
	ASTM B117	Sa 2½		de herrumbre	rrumbre de 1-
				de 6 mm/picado	2 mm/fluencia
40	Humedad de	S.B. Steel	600	SIN EFECTO	
	condensación	Sa 2½			
45	ASTM D2247 QCT				

Los resultados de los ensayos anteriores indican una protección mejorada frente a la corrosión, para las muestras revestidas, que la que sería de esperar de superficies de acero no revestidas.

50 Ejemplo 23

Se preparó un apresto de cinc inorgánico, de dos paquetes, mezclando los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

55 Paquete A:

	Producto de la reacción del alcoxisilazano	Porcentaje en peso
	del Ejemplo 1, Parte B	7,7
60	Hidrocarburos volátiles destilados	8,4

Paquete B:

65	Polvo de cinc (diámetro de 6,7 micrómetros)	78,4
	Talco 3300	5,5
		100,0%

ES 2 284 869 T3

Antes del revestimiento, las dos fracciones se combinaron en proporciones iguales y se mezclaron bien mediante agitación mecánica. El apresto completamente formulado se revistió entonces mediante brocha sobre un cupón de acero, y se dejó curar por humedad dejándolo sobre un banco de laboratorio toda la noche a temperatura ambiente y humedad ambiental. El revestimiento estaba seco al tacto en 1 hora, y estaba curado completamente al siguiente día.

El revestimiento completamente curado tuvo las siguientes características de comportamiento, según se determinan mediante los métodos de ensayo de ASTM.

Ensayo	Sustrato	Exposición (Horas)	Protección del Revestimiento	
			Campo	Traza
Niebla salina	S.B. Steel	600	precipitado	precipitado
ASTM B117	Sa 2½		blanco sin pi- cado ni herrum- bre roja	blanco sin picado ni herrumbre roja
Humedad de condensación	S.B. Steel	600	SIN EFECTO	
ASTM D2247 QCT	Sa 2½			

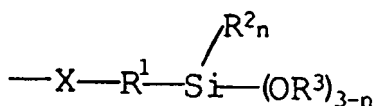
Los resultados de los ensayos anteriores indican una protección mejorada frente a la corrosión para las muestras revestidas que la que sería de esperar para las superficies de acero sin revestir.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de silicio sustituido con alcoxisililo, **caracterizado** por la fórmula:



en la que Z es un polímero que contiene Si-N, en el que el átomo de nitrógeno está enlazado a al menos dos átomos de silicio, A es un grupo alcoxisililo de la fórmula:



en la que X está enlazado a un átomo de silicio de Z; X es O o =NR⁴, en el que R⁴ es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, arilo, alcoxi inferior, sililo, siloxilo y silazanilo;

R¹ es alquileo o alquileo sustituido con un heteroátomo;

R² es un miembro seleccionado del grupo que consiste en

(i) hidrógeno,

(ii) hidroxilo,

(iii) alquilo de C1 a C10, ya sea no sustituido, o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, alquenilo inferior, sililo y -N(R⁵)₂, en el que R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y alquenilo inferior,

(iv) alquenilo de C1 a C10, ya sea no sustituido o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, sililo y -N(R⁵)₂, y

(v) arilo de 1 ó 2 anillos, no sustituido, o sustituido con hidroxilo, alquilo inferior, alquenilo inferior, alcoxi inferior, sililo y -N(R⁵)₂,

R³ es el mismo que (iii), (iv) o (v);

n = 0, 1 ó 2, y en el que la relación del número total de grupos OR³ de A a enlaces Si-N de Z es desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5.

2. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polímero que contiene Si-N, Z, es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un polímero que contiene silazano, un polímero que contiene siloxazano, un polímero que contiene ureasilazano, un polímero que contiene un (tio)ureasilazano, y una mezcla de dichos polímeros.

3. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano.

4. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisiloxazano.

5. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un poliureasilazano.

6. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un poli(tio)ureasilazano.

7. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 3, en el que dicho polisilazano se **caracteriza** por unidades que se repiten de enlaces de silicio-nitrógeno, y comprende una cantidad reducida de enlaces de silicio-hidrógeno con relación a la cantidad de enlaces de silicio-hidrógeno en un compuesto halosilánico usado para preparar dicho polisilazano.

8. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho polisilazano comprende una cantidad reducida de enlaces Si-H con relación a la cantidad de enlaces Si-H incorporados en el polisilazano a partir de un compuesto de partida que comprende al menos un enlace Si-H y al menos un enlace Si-haluro, comprendiendo además dicho polisilazano un número mayor de enlaces Si-N y un contenido mayor de

ES 2 284 869 T3

nitrógeno que los que derivarían de otro modo de una amonólisis completa de los enlaces de Si-haluro de dicho compuesto de partida.

9. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un copolímero de bloques de un polisilazano y un polisiloxano.

10. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación del número total de grupos OR^3 de A a enlaces Si-N de Z es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 1,0.

11. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación del número total de grupos OR^3 de A a enlaces Si-N de Z es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,50.

12. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NH, R^1 es propileno, R^3 es etilo y $n = 0$.

13. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NH, R^1 es propileno, R^3 es metilo y $n = 0$.

14. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NCH₃, R^1 es propileno, R^3 es etilo y $n = 0$.

15. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NCH₃, R^1 es propileno, R^3 es metilo y $n = 0$.

16. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NH, R^1 es $-(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$, R^3 es etilo y $n = 0$.

17. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NH, R^1 es $-(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$, R^3 es metilo y $n = 0$.

18. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NCH₃, R^1 es $-(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$, R^3 es etilo y $n = 0$.

19. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polisilazano, X es =NCH₃, R^1 es $-(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$, R^3 es metilo y $n = 0$.

20. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1.

21. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 2.

22. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 3.

23. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 4.

24. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 5.

25. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 6.

26. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 7.

27. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 8.

28. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende el polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 9.

29. Una composición de revestimiento **caracterizada** porque comprende un líquido orgánico o inorgánico compatible, y desde alrededor de 0,1 hasta 99% en peso del polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1.

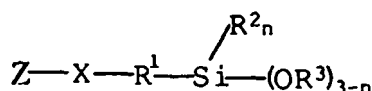
30. Una composición de revestimiento según la reivindicación 20, **caracterizada** porque comprende un líquido

orgánico o inorgánico compatible, y desde alrededor de 1 hasta 20% en peso del polímero de silicio sustituido con alcoxisililo.

31. Una composición de revestimiento según la reivindicación 20, **caracterizada** porque comprende además una carga.

32. Una composición de revestimiento según la reivindicación 31, **caracterizada** porque dicha carga es un material seleccionado del grupo que consiste en un mineral, un material cerámico, vidrio, metal, y sus mezclas.

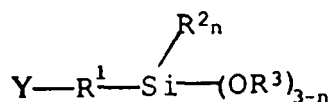
33. Un método para obtener un polímero de silicio sustituido con alcoxisililo, **caracterizado** por la fórmula:



en la que Z es un polímero que contiene Si-N, en el que el átomo de nitrógeno está enlazado a al menos dos átomos de silicio, X es O o =NR⁴, en el que R⁴ es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, arilo, alcoxi inferior, sililo, siloxilo y silazanilo, y X está enlazado a un átomo de silicio de Z;

método el cual comprende:

hacer reaccionar un polímero preformado, que contiene Si-N, en el que el átomo de nitrógeno está enlazado a al menos dos átomos de silicio, con un agente reaccionante alcoxisilílico de la fórmula:



en la que Y es OH, OCOR⁶ o NHR⁶, y R⁶ es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C1 a C8, alquenilo de C1 a C8, arilo, alcoxi inferior, y sililo, siloxilo y silazanilo;

R¹ es alquileo o alquileo sustituido con un heteroátomo;

R² es un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

(i) hidrógeno,

(ii) hidroxilo,

(iii) alquilo de C1 a C10, ya sea no sustituido, o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, alquenilo inferior, sililo y -N(R⁵)₂, en el que R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y alquenilo inferior,

(iv) alquenilo de C1 a C10, ya sea no sustituido, o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, sililo y -N(R⁵)₂, y

(v) arilo de 1 ó 2 anillos, no sustituido, o sustituido con hidroxilo, alquilo inferior, alquenilo inferior, alcoxi inferior, sililo y -N(R⁵)₂,

R³ es el mismo que (iii), (iv) o (v);

n = 0, 1 ó 2, y en el que la relación del número total de grupos OR³ del agente reaccionante alcoxisilílico a enlaces Si-N del polímero preformado que contiene enlaces Si-N es desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5.

34. El método de obtención según la reivindicación 33, **caracterizado** porque el polímero preformado que contiene Si-N es un miembro seleccionado del grupo que consiste en polisilazano, copolímero de bloques de polisiloxazano de un polisilazano y un polisiloxazano, un poliureasilazano, un poli(tio)ureasilazano, y sus mezclas.

35. El método de obtención según la reivindicación 34, **caracterizado** porque el polisilazano se **caracteriza** por unidades que se repiten de enlaces de silicio-nitrógeno, y comprende una cantidad reducida de enlaces de silicio-hidrógeno con relación a la cantidad de enlaces de silicio-hidrógeno en un compuesto halosilánico usado para preparar dicho polisilazano.

36. El método de obtención según la reivindicación 34, **caracterizado** porque el polisilazano comprende una cantidad reducida de enlaces Si-H con relación a la cantidad de enlaces Si-H que se incorporan en el polisilazano a partir de un compuesto de partida que comprende al menos un enlace Si-H y al menos un enlace Si-haluro, comprendiendo

además dicho polisilazano un mayor número de enlaces Si-N y un mayor contenido de nitrógeno que los derivarían de otro modo de una amonólisis completa de los enlaces de Si-haluro de dicho compuesto de partida.

37. El método de obtención según la reivindicación 33, **caracterizado** porque la relación del número total de grupos OR^3 del agente reaccionante alcoxisilílico a los enlaces Si-N del polímero preformado que contiene enlaces Si-N es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 1,0.

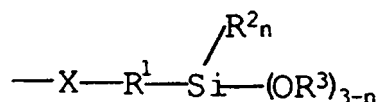
38. El método de obtención según la reivindicación 33, **caracterizado** porque la relación del número total de grupos OR^3 del agente reaccionante alcoxisilílico a los enlaces Si-N del polímero preformado que contiene enlaces Si-N es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,50.

39. Un método para revestir un sustrato, **caracterizado** por las etapas que comprenden:

- (I) poner en contacto un sustrato con un polímero que contiene silicio, para proporcionar un revestimiento sobre aquel, comprendiendo dicho revestimiento un polímero sustituido con alcoxisililo de la fórmula:



en la que Z es un polímero que contiene Si-N, en el que el átomo de nitrógeno está enlazado a al menos dos átomos de silicio, en la que A es un grupo alcoxisilílico de la fórmula:



en la que X está enlazado a un átomo de silicio de Z; X es O o $=NR^4$, en el que R^4 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, arilo, alcoxi inferior o sililo;

R^1 es alquileo o alquileo sustituido con un heteroátomo;

R^2 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en

- (i) hidrógeno,
- (ii) hidroxilo,
- (iii) alquilo de C1 a C10, ya sea no sustituido, o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, alquenilo inferior, sililo y $-N(R^5)_2$, en el que R^5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y alquenilo inferior,
- (iv) alquenilo de C1 a C10, ya sea no sustituido o sustituido con hidroxilo, alcoxi inferior, sililo y $-N(R^5)_2$, y
- (v) arilo de 1 ó 2 anillos, no sustituido o sustituido con hidroxilo, alquilo inferior, alquenilo inferior, alcoxi inferior, sililo y $-N(R^5)_2$,

R^3 es el mismo que (iii), (iv) o (v);

$n = 0, 1 \text{ ó } 2$, y en el que la relación del número total de grupos OR^3 de A a enlaces Si-N de Z es desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2,5, y

- (II) curar el revestimiento sobre dicho sustrato.

40. El método según la reivindicación 39, **caracterizado** porque el polímero se aplica en forma de una disolución, comprendiendo dicha disolución al menos un disolvente compatible.

41. El método según la reivindicación 39, **caracterizado** porque el revestimiento se cura en una atmósfera que contiene humedad.

42. El método según la reivindicación 41, **caracterizado** porque el revestimiento se cura a una temperatura desde alrededor de la temperatura ambiente hasta alrededor de 100°C.

43. El método según la reivindicación 41, **caracterizado** porque el revestimiento se cura a una temperatura desde alrededor de la temperatura ambiente hasta alrededor de 50°C.

ES 2 284 869 T3

44. El método según la reivindicación 39, **caracterizado** porque el sustrato comprende un material seleccionado del grupo que consiste en metal, vidrio, cerámica, polímero, y sus combinaciones.

45. Un sustrato revestido **caracterizado** porque comprende el polímero sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1.

46. El sustrato revestido de la reivindicación 45, **caracterizado** porque el sustrato comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en metal, vidrio, material cerámico y polímero.

47. Un sustrato revestido con el revestimiento **caracterizado** por la composición de la reivindicación 29.

48. Un sustrato metálico revestido **caracterizado** porque comprende el polímero según la reivindicación 1, en el que dicho polímero proporciona estabilidad térmica y resistencia a la corrosión a dicho sustrato.

49. El método según la reivindicación 39, **caracterizado** porque Z es un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero que contiene silazano, un polímero que contiene siloxazano, un copolímero de bloques de polisilazano-polisiloxano, un polímero de ureasilazano, un polímero de tioureasilazano, y una mezcla de dichos polímeros.

50. El método según la reivindicación 39, **caracterizado** porque Z es un polímero silazánico preparado a partir de un compuesto de partida que comprende al menos un enlace Si-H.

51. El polímero de silicio sustituido con alcoxisililo de la reivindicación 1, **caracterizado** porque Z es un polímero silazánico preparado a partir de un compuesto de partida que comprende al menos un enlace Si-H.

52. El método de obtención según la reivindicación 33, **caracterizado** porque el polímero preformado que contiene Si-N es un polisilazano preparado a partir de un compuesto de partida que comprende al menos un enlace Si-H.