

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 689**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40	(2006.01)	C09J 183/08	(2006.01)
C08G 18/61	(2006.01)	C08L 83/08	(2006.01)
C08G 18/62	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C09D 175/02	(2006.01)		
C09D 175/04	(2006.01)		
C08G 18/38	(2006.01)		
C08G 77/388	(2006.01)		
C08G 77/00	(2006.01)		
C09D 183/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2019 PCT/EP2019/078118**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2020 WO20079097**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2019 E 19786585 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023 EP 3867292**

54 Título: **Polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico, su preparación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

19.10.2018 EP 18201573

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2024

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS GMBH
(100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee Gebäude V 7
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**CHERNYSHOV, DMITRY y
EVERSHEIM, HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 972 689 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

Polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico, su preparación y uso de los mismos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico, su uso en la fabricación de composiciones curables usando reticulantes de poliisocianato, en particular, en la fabricación de composiciones de recubrimiento, composiciones curadas obtenidas a partir de dichas composiciones curables y artículos que comprenden las composiciones curadas.

Antecedentes de la invención

Los sistemas de recubrimiento polimérico que contienen polímeros reactivos de poliuretano y poliurea en los que las cadenas principales contienen grupos uretano y/o urea se conocen muy bien en la técnica como composiciones resistentes y duraderas utilizadas en una amplia diversidad de aplicaciones comerciales en el campo de la construcción, marino, industrial y automotriz. A pesar de las características de alto rendimiento de las composiciones de recubrimiento a base de poliuretano o poliurea, tales sistemas requieren muy a menudo ajustes adicionales de resistencia a la flexión, alargamiento, flexibilidad al impacto y resistencia química. Los polisiloxanos se conocen bien en la técnica como flexibilizadores estructurales y modificadores de la resistencia al impacto capaces de mejorar la durabilidad en exteriores y la resistencia química de los sistemas de recubrimiento de poliuretano y poliurea. Sin embargo, la incorporación directa de polisiloxanos en la matriz de poliurea o poliuretano no es fácil debido a la baja compatibilidad de los polisiloxanos con polioles o poliaminas y la baja reactividad de los polisiloxanos hacia los procesos químicos de curado de poliurea y/o poliuretano.

Los expertos en la técnica conocen polímeros de polisiloxano que se han modificado con diferentes grupos funcionales incluyendo, pero sin limitación, un grupo funcional hidroxilo, un grupo funcional amina, un grupo funcional tiol y similares. Se han usado alcoxisilanos con funcionalidad amino primarios, secundarios o terciarios para modificar polímeros de polisiloxano. Sin embargo, la aplicación directa de estos polímeros de polisiloxano modificados con aminosilano en sistemas de poliurea o poliuretano bicomponente no es práctica debido a la muy alta reactividad de los grupos funcionales amino frente a reticulantes de tipo poliisocianato. Típicamente, una reactividad tan alta da como resultado una gelificación prematura de la composición de recubrimiento que da como resultado sistemas de recubrimiento bicomponente con una vida útil de mezcla inaceptable.

Se conoce en la técnica la aplicación de silanos con funcionalidad éster de ácido aspártico y prepolímeros modificados con silano con funcionalidad éster de ácido aspártico en adhesivos y selladores de recubrimiento. Por ejemplo, la Pat. de EE.UU. 6.001.946 divulga que los prepolímeros de poliuretano protegidos terminalmente con silano poliaspártico, donde el grupo terminal alcoxisililo reacciona con la humedad para reticular el prepolímero de poliuretano, se pueden usar para formular adhesivos y selladores. Estos prepolímeros de poliuretano protegidos terminalmente de silano poliaspártico no proporcionan mejoras en la flexibilidad en formulaciones de recubrimiento a base de poliuretano y poliureas y tienen Tg que proporcionan composiciones quebradizas a bajas temperaturas.

También se conocen otros usos de los silanos con funcionalidad éster de ácido aspártico. Por ejemplo, la Pat. de EE.UU. N.º 9.085.712 divulga una composición de dos partes en la que una parte contiene un polisiloxano, tal como, por ejemplo, un polisiloxano terminado en metoxi, un éster de ácido aspártico que contiene silano y opcionalmente un silano hidrolizable, y la segunda parte contiene poliisocianato y un catalizador. Las composiciones de dos partes tienen varias limitaciones, tales como, por ejemplo, los polisiloxanos tienen una miscibilidad muy limitada con resinas orgánicas, lo que hace problemática la aplicación directa de polisiloxanos junto con polioles.

También se conocen polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico. Por ejemplo, los documentos US 2016/009971 A1 y CN 104312398 B divulgan polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico, que no contienen grupos con funcionalidad alcoxisililo reactivos. Estos polisiloxanos con funcionalidad éster aspártico no son capaces de reticularse a través de reacciones de hidrólisis y condensación de los grupos funcionales alcoxi reactivos y no son capaces de unirse químicamente a sustratos metálicos

Sumario de la invención

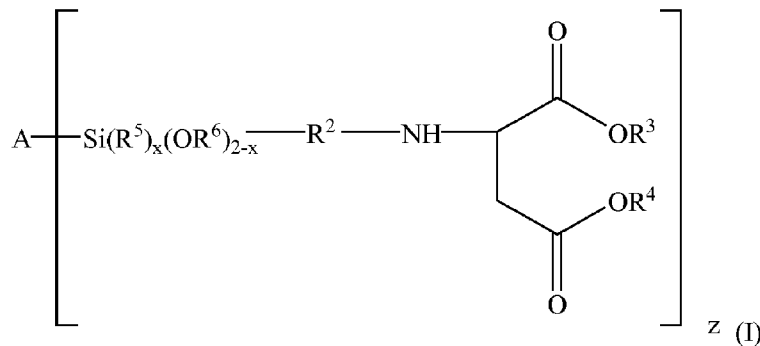
Para superar los problemas mencionados anteriormente, la presente invención proporciona un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico específico, que tiene un equilibrio adecuado de reactividad y vida útil. Tal polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico específico proporciona: (i) una muy buena compatibilidad con sistemas de recubrimiento de poliurea y poliuretano; (ii) una composición de recubrimiento de poliurea y/o poliuretano con propiedades mecánicas y resistencia química mejoradas; (iii) materiales de recubrimiento húmedos bicomponente con una vida útil típica para las composiciones de recubrimiento de poliurea y/o poliuretano bicomponente estándar conocidas en la técnica.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención fue proporcionar un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido

aspártico, que tenga suficiente reactividad y vida útil en composiciones de curado a base de poliisocianato, que sea compatible con composiciones de recubrimiento de poliurea y/o poliuretano y que permita composiciones de poliurea y/o poliuretano que tengan flexibilidad a la flexión, resistencia al impacto, alargamiento y resistencia química mejorados, y que proporcionen resistencia a la corrosión mejorada a sustratos metálicos.

5 Otro aspecto de la presente invención es proporcionar composiciones de recubrimiento bicomponente, que se basen en la química de curado de poliisocianato polioli (poliuretano) o poliisocianato poliamina (poliurea), y contengan al menos un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de la presente invención. El polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de la presente invención es altamente compatible con precursores de resina de poliuretano y/o poliurea en la composición bicomponente. Estas composiciones bicomponente tienen una reactividad y vida útil aceptables después de mezclarse, y se pueden curar para dar poliuretanos y poliureas que tengan flexibilidad de flexión, resistencia al impacto, alargamiento y resistencia química mejorados, y que proporcionen resistencia a la corrosión mejorada a sustratos metálicos.

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico que tenga la fórmula (I):



20 en donde

A es oxígeno (-O-) o un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, en donde R^1 es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si a través de un átomo de oxígeno, con las condiciones de que (i) si A es oxígeno (-O-), entonces z sea 2, y (ii) si A es un residuo de poliorganosiloxanilo, entonces el residuo de poliorganosiloxanilo contenga al menos dos grupos siloxi que pueden unirse al átomo de silicio;

30 cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquileo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquileo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquileo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenileno que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

35 cada R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

40 cada R^5 y R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

45 z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

50 En la memoria descriptiva y las reivindicaciones del presente documento, los siguientes términos y expresiones deben entenderse como se indican.

Las formas en singular "un", "una", y "el/la" incluyen el plural, y la referencia a un valor numérico particular incluye al menos ese valor particular, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Excepto en los ejemplos de trabajo, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de materiales, condiciones de reacción, duraciones de tiempo, propiedades cuantificadas de materiales, etc., indicados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

5 Todos los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, o que el contexto lo contradiga claramente. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o del lenguaje de ejemplo (por ejemplo, "tal como") proporcionados en el presente documento, pretende meramente ilustrar mejor la invención y no plantea una limitación en el alcance de la invención a menos que se reivindique lo contrario.

Ninguna expresión de la memoria descriptiva debe interpretarse en el sentido de que indica algún elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

15 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que contiene", "caracterizado por" y equivalentes gramaticales de las mismas son expresiones inclusivas o abiertas que no excluyen elementos o etapas del método adicionales no mencionados, pero también se entiende que incluyen las expresiones más restrictivas "que consiste en" y "que consiste esencialmente en".

20 Se entenderá que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento incluye todos los subintervalos dentro de ese intervalo y cualquier combinación de los diversos puntos extremos de dichos intervalos o subintervalos.

25 Como se usa en el presente documento, los valores enteros de subíndices estequiométricos se refieren a especies moleculares, y los valores no enteros de subíndices estequiométricos se refieren a una mezcla de especies moleculares sobre una base de promedio de peso molecular, una base de promedio numérico o una base de fracción molar.

30 En la siguiente descripción, todos los porcentajes en peso se basan en el porcentaje en peso total del material o materiales orgánicos, a menos que se indique lo contrario, y todos los intervalos proporcionados en el presente documento comprenden todos los subintervalos entre los mismos y cualquier combinación de intervalos y/o subintervalos entre los mismos.

35 Se entenderá además que cualquier compuesto, material o sustancia que se divulgue expresa o implícitamente en la memoria descriptiva y/o se mencione en una reivindicación como perteneciente a un grupo de compuestos, materiales o sustancias estructural, composicional y/o funcionalmente relacionados incluye representantes individuales del grupo y todas las combinaciones de los mismos.

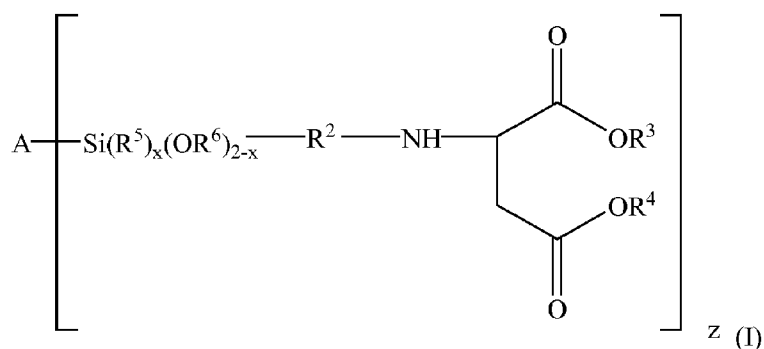
40 La expresión "grupo hidrocarburo" o "radical hidrocarburo" significa cualquier hidrocarburo compuesto de hidrógeno y átomos de carbono del que se han eliminado uno o más átomos de hidrógeno e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, arilo, aralquilo y arenilo.

Los grupos pueden estar compuestos por grupos hidrocarburo que contienen al menos un heteroátomo y, más específicamente, un grupo hidrocarburo que contiene al menos un heteroátomo de oxígeno, nitrógeno o azufre.

45 El término "alquilo" significa cualquier grupo hidrocarburo monovalente, saturado, de cadena lineal o ramificada; el término "alquenilo" significa cualquier grupo hidrocarburo monovalente de cadena lineal o ramificada que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, donde el sitio de unión del grupo puede estar en un doble enlace carbono-carbono o en cualquier otro lugar del mismo; y, el término "alquinilo" significa cualquier grupo hidrocarburo monovalente de cadena lineal o cadena ramificada que contiene uno o más triples enlaces carbono-carbono y, opcionalmente, uno o más dobles enlaces carbono-carbono, donde el sitio de unión del grupo puede ser cualquiera de los dos: en un triple enlace carbono-carbono, un doble enlace carbono-carbono o en cualquier otro lugar de los mismos. Los ejemplos de alquilos incluyen metilo, etilo, propilo e isobutilo. Los ejemplos de alquenilos incluyen vinilo, propenilo, alilo, metalilo, etilidenil norbornano, etilidenil norbornilo, etilidenil norborneno y etilidenil norbornenilo. Los ejemplos de alquinilos incluyen acetilenilo, propargilo y metilacetilenilo.

55 Como se usa en el presente documento, las unidades siloxi pueden usar la notación abreviada por conveniencia. La notación abreviada es: M que representa $R^1_3SiO_{1/2}$, una unidad monofuncional; D que representa $R^1_2SiO_{2/2}$, una unidad difuncional; T que representa $R^1SiO_{3/2}$, una unidad trifuncional; y Q, que representa $SiO_{4/2}$, una unidad cuadrifuncional (o tetrafuncional). La notación sigue la nomenclatura generalmente aplicada de los poliorganosiloxanos (véase, por ejemplo, Walter Noll, Chemistry and Technology of Silicones, página 3, Elsevier, 2012).

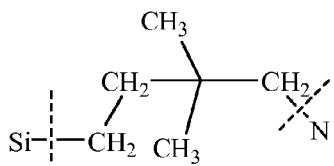
De acuerdo con la presente invención, un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico tiene la fórmula (I):



en donde

5 A es oxígeno (-O-) o un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en $R^1_3SiO_{1/2}$, $R^1_2SiO_{2/2}$, $R^1SiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$, en donde R^1 es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si a través de un átomo de oxígeno, con las condiciones de que (i) si A es oxígeno (-O-), entonces z sea 2, y (ii) si A es un residuo de poliorganosiloxanilo, entonces el residuo de poliorganosiloxanilo contenga al menos dos grupos siloxi que pueden unirse al átomo de silicio;

10 cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno, y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno, especialmente cuando el 2,2-dimetilbutileno está unido al átomo de nitrógeno y silicio como



20 cada R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

25 cada R^5 y R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

30 z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2.

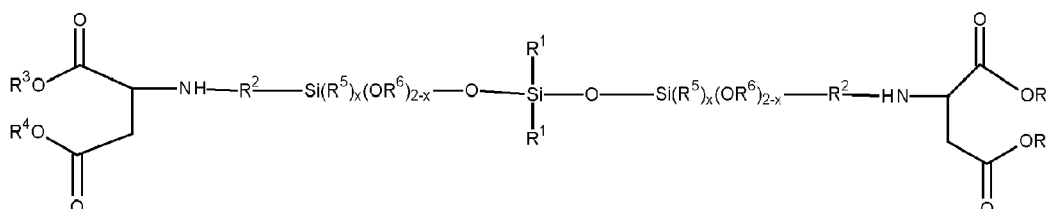
35 En la presente invención, que el grupo A sea un residuo de poliorganosiloxanilo debe entenderse que también incluye la posibilidad de que A sea una unidad difuncional D representada por $R^1_2SiO_{2/2}$ (de manera que $z = 2$); una unidad trifuncional T representada por $R^1SiO_{3/2}$ (de manera que $z = 3$); o una unidad cuadrifuncional (o tetrafuncional) Q representada por $SiO_{4/2}$ (de manera que $z = 4$).

40 En una realización, A consiste preferentemente en unidades D, es decir, A es preferentemente un residuo de polidiorganosiloxanilo lineal. Sin embargo, en otra realización de la invención, A también puede ser un residuo de poliorganosiloxanilo ramificado que comprende unidades T y/o Q. El grado de ramificación no se corresponde necesariamente con la funcionalidad z. Por ejemplo, A puede ser un residuo de poliorganosiloxanilo ramificado que comprende una unidad T, pero podría haber solo una funcionalidad de $z = 2$. En tal caso, un residuo de poliorganosiloxanilo ramificado puede terminar con, por ejemplo, una unidad M. Sin embargo, generalmente, el grado de ramificación corresponde a la funcionalidad indicada por z. Es decir, un residuo de poliorganosiloxanilo ramificado que comprende una unidad T corresponde a $z = 3$, y un residuo de poliorganosiloxanilo ramificado que comprende una unidad Q corresponde a $z = 4$.

Las unidades D preferidas se seleccionan del grupo que consiste en dimetilsiloxi, metilfenilsiloxi y difenilsiloxi. Las unidades T preferidas se seleccionan del grupo de metilsiloxi y fenilsiloxi.

Se conocen en la técnica poliorganosiloxanos lineales terminados en hidroxilo y se pueden preparar haciendo reaccionar diorganodihalosilano con agua. Se pueden generar residuos de polisiloxano ramificados mediante la incorporación de organotrihalosilano, tales como, por ejemplo, PhSiCl_3 o MeSiCl_3 (monómero trifuncional) y/o tetrahalosilanos, en la síntesis de los fluidos de polisiloxano, además de los monómeros difuncionales tales como Me_2SiCl_2 , MePhSiCl_2 o Ph_2SiCl_2 . También se pueden incorporar triorganohalosilanos, tales como, por ejemplo, Me_3SiCl , en la síntesis del polisiloxano que contiene hidroxilo como bloqueadores terminales para reducir la funcionalidad del polisiloxano. Posteriormente, los polisiloxanos que contienen hidroxilo lineales o ramificados resultantes se hacen reaccionar con el alcoxisilano con funcionalidad amino y finalmente con ésteres de maleato o fumarato o ácidos maleico o fumárico para generar los derivados de éster de ácido aspártico correspondientes, que se analizan y se preparan como se describe a continuación con más detalle.

En una realización preferida del compuesto de la invención, A es A^1 , o un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, en donde R^1 es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si a través de un átomo de oxígeno, con la condición de que el residuo de poliorganosiloxanilo contenga al menos dos grupos siloxi que puedan unirse al átomo de silicio representado en la fórmula (I). La condición de que el residuo de poliorganosiloxanilo contenga al menos dos grupos siloxi que puedan unirse al átomo de silicio incluye la posibilidad de que A o A^1 sea un grupo D como se muestra en la siguiente fórmula:

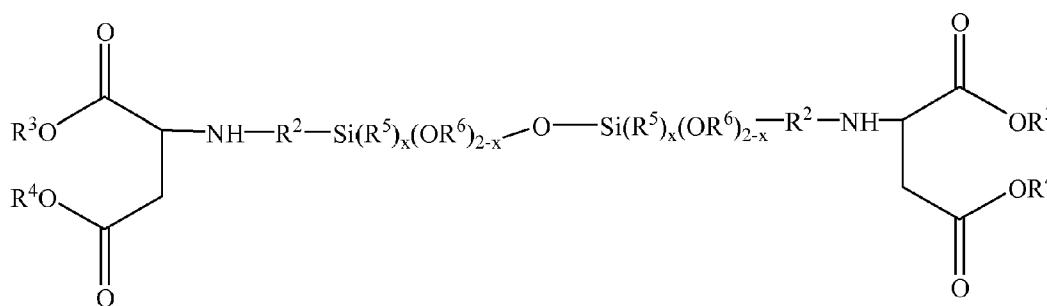


en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente como se han definido anteriormente.

Asimismo, A o A^1 también pueden ser un grupo T o Q, en cuyo caso, z sería 3 o 4.

En una realización preferida del compuesto de la invención, A es un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende de 1 a 2000, preferentemente de 2 a 2000 unidades siloxi seleccionadas de M, D, T y Q como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, A es un residuo de poliorganosiloxanilo lineal o ramificado. Normalmente, en el caso de un resto de poliorganosiloxanilo lineal $z = 2$, y en el caso de un resto de poliorganosiloxanilo ramificado, z es de 3 a 8, preferentemente z es 3 o 4.

En el caso de que z sea 2, A también puede ser oxígeno (-O-), es decir, el compuesto de la invención corresponde a la fórmula (II)



(II)

en donde

cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

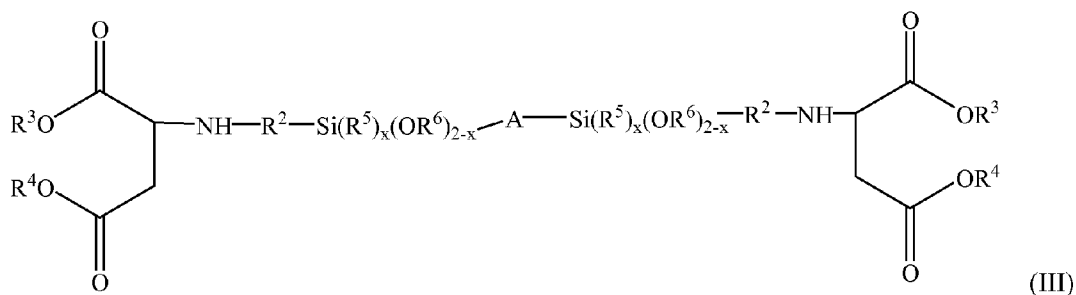
cada R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo o propilo;

5 cada R^5 y R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo y propilo;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

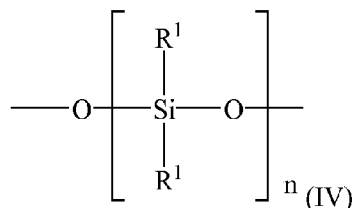
z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2.

10 En una realización preferida de la invención, el compuesto tiene la siguiente fórmula (III):



en donde

15 A es un grupo de fórmula (IV):



en donde

20 el subíndice n es un número entero en el intervalo de 0 a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, aún más preferentemente de 0 a 100, aún más preferentemente de 0 a 50, aún más preferentemente de 1 a 100, aún más preferentemente de 1 a 50, y R^1 es independientemente grupos orgánicos,

25 R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

30 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo o propilo;

35 R^5 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo y propilo; y

40 x es independientemente un número entero seleccionado de 0 o 1, preferentemente x es 0.

En una realización preferida de la invención, R^1 se selecciona de grupos alifáticos o aromáticos, preferentemente seleccionados de un n-alquilo, iso-alquilo o alquilo terciario que tienen hasta 30 átomos de carbono, un alcoialquilo que tiene hasta 30 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, un arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un alquilarilo que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, cuyos grupos pueden estar sustituidos además por uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o flúor, o polialquilen (C_2-C_4) éteres con hasta 500 unidades alquilenoxi, estando los grupos R^1 libres de insaturación alifática. Los ejemplos representativos y no limitantes de radicales hidrocarburo monovalentes adecuados incluyen radicales alquilo, preferentemente tales como CH_3- , CH_3CH_2- , $(CH_3)_2CH-$, $C_8H_{17}-$ y $C_{10}H_{21}-$, radicales cicloalifáticos, tales como ciclohexiletilo, radicales arilo, tales como fenilo, toliilo, xililo, y radicales aralquilo, tales como bencilo y 2-feniletilo. Los radicales halohidrocarburo monovalentes preferibles tienen la fórmula $C_mF_{2m+1}CH_2CH_2-$, en donde m tiene un valor de 1 a 10, tales como, por

ejemplo, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$, o radicales halohidrocarburo sustituidos por un oxígeno, tales como, por ejemplo, $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O})_{1-10}\text{CF}_2$, $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O}]_{1-5}\text{-}(\text{CF}_2)_{0-2}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{-OCF}(\text{CF}_3)\text{-}$ y $\text{C}_3\text{F}_7\text{-OCF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-OCF}(\text{CF}_3)\text{-}$.

5 Los grupos preferidos para R^1 se seleccionan de alquilo y arilo, en particular, metilo, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo, y son mucho más preferidos metilo y fenilo.

En una realización preferida, R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en R^{11} y R^{12} , y en donde R^{11} se selecciona de grupos alifáticos, preferentemente grupos hidrocarbilo alifáticos, más preferentemente grupos alquilo, aún más preferentemente un grupo metilo, R^{12} se selecciona de grupos aromáticos, preferentemente grupos hidrocarbilo aromáticos, más preferentemente un grupo arilo, aún más preferentemente un grupo fenilo. Con respecto a las realizaciones preferidas de R^{11} y R^{12} , se puede hacer referencia a las dadas para R anteriormente.

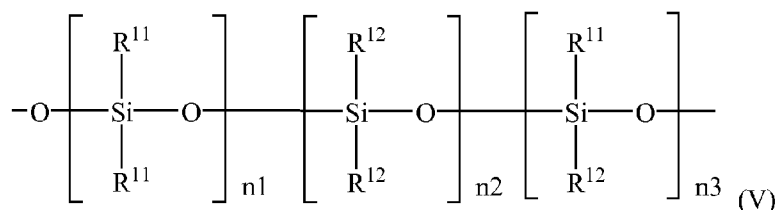
10 Preferentemente, R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en metileno, propileno, 2-metilpropileno y 2,2-dimetilbutileno, y incluso más preferentemente, 2,2-dimetilbutileno.

Preferentemente, R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo o etilo, mucho más preferentemente etilo.

20 Preferentemente, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo o etilo.

En una realización preferida del compuesto de la invención, R' se selecciona de grupos alifáticos y aromáticos, preferentemente, R^1 se selecciona de grupos alquilo y fenilo, y aún más preferentemente, R^1 se selecciona de grupos metilo y fenilo.

En una realización preferida del compuesto de la invención, A es un residuo de polisiloxano que tiene la fórmula (V):



30 en la que las unidades están dispuestas en bloques o aleatoriamente y en cualquier orden, y en donde

R^{11} es un grupo alifático monovalente, preferentemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo;

35 R^{12} es un grupo aromático monovalente, preferentemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, más preferentemente fenilo;

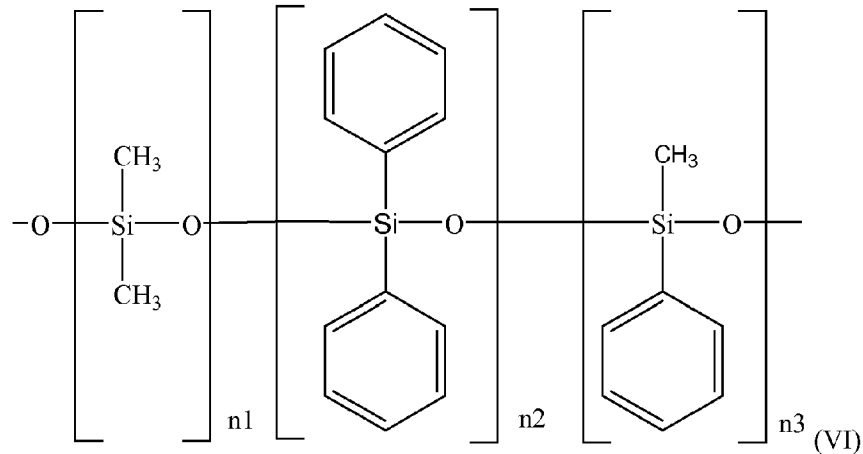
40 los subíndices n_1 , n_2 y n_3 son números enteros que varían independientemente de $n_1 = 0$ a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, y aún más preferentemente de 2 a 50;

$n_2 = 0$ a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, y aún más preferentemente de 0 a 50; y

45 $n_3 = 0$ a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, y aún más preferentemente de 0 a 50; con la condición de que $n_1 + n_2 + n_3 = n$, donde n es de 1 a 2000.

En una realización preferida del compuesto de la invención, A es un residuo de polisiloxano que tiene unidades siloxi seleccionadas del grupo que consiste en unidades dimetilsiloxi, difenilsiloxi y/o metilfenilsiloxi y que tiene la fórmula (VI):

50 (VI):

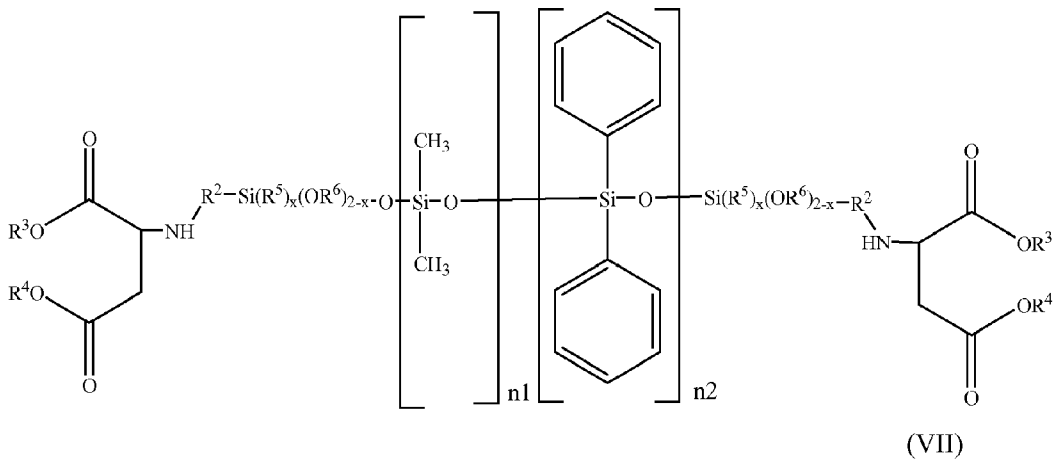


5 en donde n1, n2 y n3 son como se han definido anteriormente y en donde dichas fórmulas se disponen en cualquier orden, en particular, en bloques o aleatoriamente. Preferentemente, la relación molar n1: (n2 + n3) está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

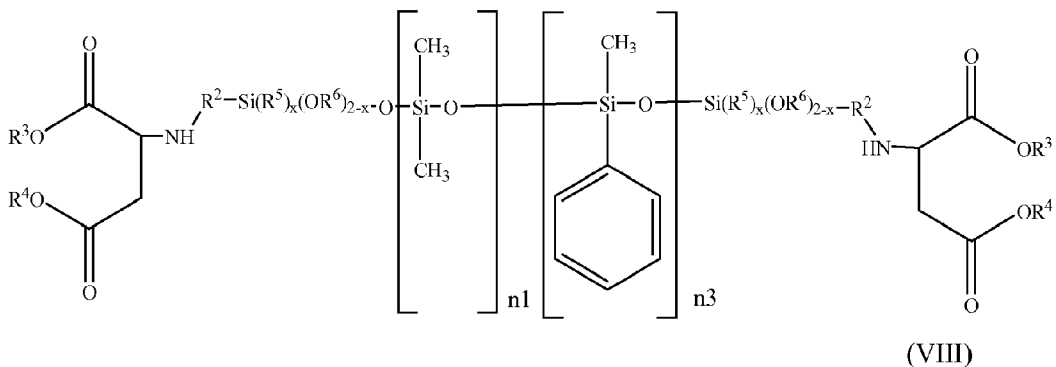
10 En una realización preferida adicional del compuesto de la invención, A es un residuo de polisiloxano que tiene la fórmula (VI), en donde n1 y n2 son números enteros de 1 a 2000, preferentemente de 1 a 100, y más preferentemente de 2 a 100, y n3 es cero, y en donde, preferentemente, la relación molar n1: n2 está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

En una realización preferida adicional del compuesto de la invención, A es un polisiloxano que tiene la fórmula (VI), en donde n1 es de 1 a 2000, preferentemente de 1 a 100, más preferentemente de 2 a 100, y n2 y n3 son cero.

15 En una realización preferida adicional, el compuesto de la invención se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas (VII) y (VIII):



20 y



en donde

R² es independientemente un grupo alquileo divalente, preferentemente metileno, propileno, 2-metilpropileno y 2,2-dimetilbutileno, y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

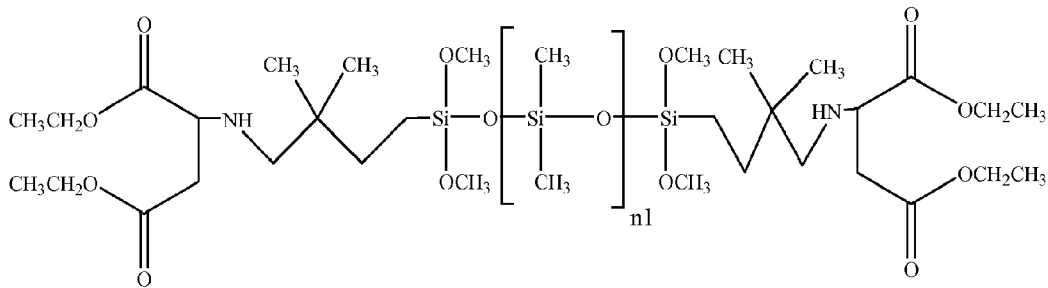
5 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo o etilo, y mucho más preferentemente etilo; y

R⁵ y R⁶ son independientemente un grupo alquilo y más preferentemente metilo o etilo,

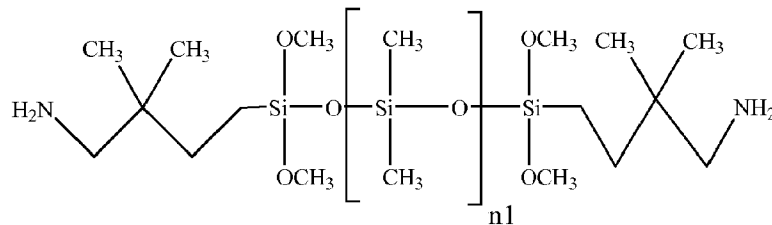
10 n₁ es de 1 a 1000, n₂ es de 1 a 1000 y n₃ es de 1 a 1000, preferentemente n₁ es de 2 a 100, n₂ es de 2 a 100, y n₃ es de 2 a 100, con la condición de que n₁ + n₂ + n₃ = n, donde n es de 2 a 2000, y en donde los grupos dimetilsiloxi, difenilsiloxi y metilfenilsiloxi se pueden disponer en cualquier orden.

15 En una realización preferida adicional, el compuesto de la invención, R² es independientemente metileno, propileno, 2-metilpropileno y 2,2-dimetilbutileno, más preferentemente 2,2-dimetilbutileno; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo o etilo, mucho más preferentemente etilo; y R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo o etilo.

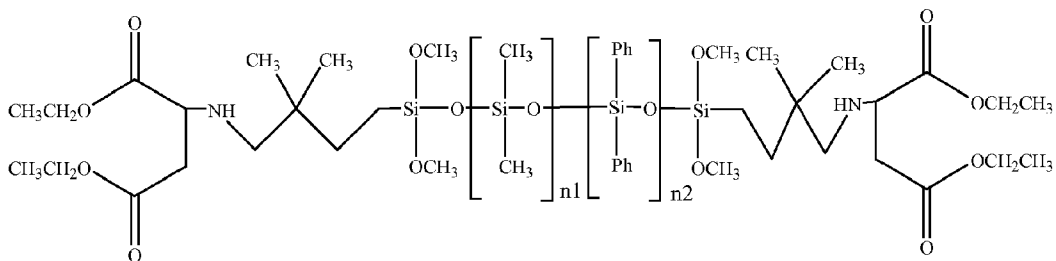
20 Los compuestos particularmente preferidos de la invención incluyen:



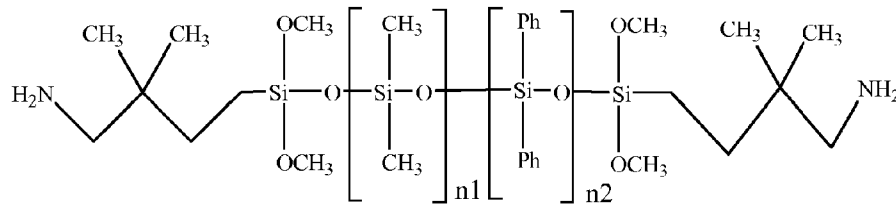
25 en donde n₁ es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 que se obtiene a partir de



en donde n₁ es de aproximadamente 4 a 8, mediante adición de Michael a maleato de dietilo, y



30 en donde Ph representa fenilo, n₁ es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10, y n₂ es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, que se obtiene a partir de



en donde Ph representa fenilo, n1 es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10, y n2 es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 mediante adición de Michael a maleato de dietilo.

5 Los compuestos de acuerdo con la presente invención se usan preferentemente para la fabricación de composiciones reticulables, es decir, composiciones curables, en donde estos compuestos de polisiloxano funcionalizados con éster de ácido aspártico de acuerdo con la presente invención reaccionan a través de sus grupos amino con grupos funcionales que son reactivos con grupos hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, grupos isocianato de poliisocianatos o resinas de poliuretano o poliurea a incorporar en la matriz polimérica de las composiciones curadas. La incorporación de los compuestos de la presente invención en la matriz polimérica de las composiciones curadas, que se basan en particular en poliuretanos y poliureas, proporciona una flexibilidad a la flexión, resistencia al impacto, alargamiento y resistencia química mejorados de las composiciones curadas, y que proporcionan resistencia a la corrosión a sustratos metálicos.

15 En una realización preferida de la invención, el compuesto se usa para la fabricación de composiciones reticulables que comprenden poliisocianatos.

20 Los poliisocianatos incluyen diversos poliisocianatos, incluidos, en particular, poliisocianatos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad NCO superior o igual a 2 y se conocen por un experto en la técnica.

25 Los ejemplos representativos y no limitantes de tales poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano, mezcla isomérica que contiene bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano de cualquier contenido isomérico deseado, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1,3-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno, 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno, 1,3-bis(isocianatometil)benceno, 2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo (diisocianatos de lisina) con grupos alquilo C1-C8 y mezclas de los mismos.

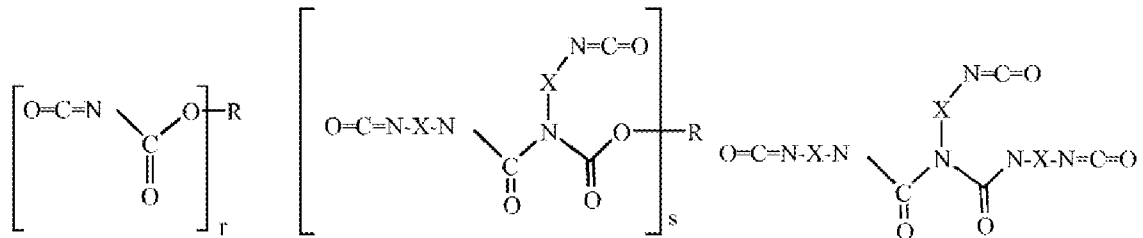
35 Los poliisocianatos también incluyen poliisocianatos oligoméricos de peso molecular superior que se preparan a partir de los mismos usando reacciones de modificación adecuadas, tales como, por ejemplo, trimerización o biuretización. Como diisocianatos de partida para la preparación de los poliisocianatos correspondientes se pueden usar diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. En la presente invención se prefieren tales poliisocianatos oligoméricos. Entre ellos se incluyen poliisocianatos en los que al menos dos unidades de diisocianato generalmente iguales están unidas entre sí haciendo reaccionar una parte de los grupos isocianato, opcionalmente añadiendo, por ejemplo, alcoholes monohídricos o polihídricos.

40 Los poliisocianatos oligoméricos especialmente preferidos son dímeros, trímeros o mezclas de dímeros y trímeros de un diisocianato. Estos poliisocianatos oligoméricos tienen un peso molecular mayor que los diisocianatos correspondientes. Un poliisocianato oligomérico a base de diisocianato de hexametileno tiene preferentemente un peso molecular superior a 168,20 gramos/mol. Un poliisocianato oligomérico a base de diisocianato de isoforona tiene preferentemente un peso molecular superior a 222,29 gramos/mol. En el sentido de la presente invención, se prefiere especialmente que los poliisocianatos oligoméricos se obtengan haciendo reaccionar sólo un tipo de diisocianato, como, por ejemplo, sólo diisocianato de hexametileno o sólo diisocianato de isoforona como unidad de diisocianato. Preferentemente, los poliisocianatos oligoméricos tienen un peso molecular inferior a 1500 gramos/mol. Dependiendo de las condiciones de reacción, pueden tener lugar diferentes reacciones de las unidades de diisocianato para formar los poliisocianatos.

50 Además, los poliisocianatos también incluyen los productos de reacción de diisocianatos con polioles preferentemente de bajo peso molecular para formar poliuretanos. Dichas polioles tienen preferentemente un intervalo de peso molecular de 62 a 400 gramos/mol.

55 En las reacciones del diisocianato se pueden formar diferentes grupos funcionales, tales como, por ejemplo, grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, uretano, alofanato, biuret y/u oxadiazintriona. Los poliisocianatos oligoméricos, que presentan al menos uno de estos grupos funcionales, pueden denominarse "derivados" de los diisocianatos correspondientes. En general, la síntesis de los poliisocianatos oligoméricos no se produce en forma de compuestos definidos, sino que son mezclas de diferentes oligómeros que tienen una distribución de peso molecular.

Los poliisocianatos oligoméricos pueden incluir preferentemente los siguientes tipos de estructuras que tienen las fórmulas (IX)-(XV), como se divulga en Nachrichten aus der Chemie (News from Chemistry), 55, 380-384 (2007):

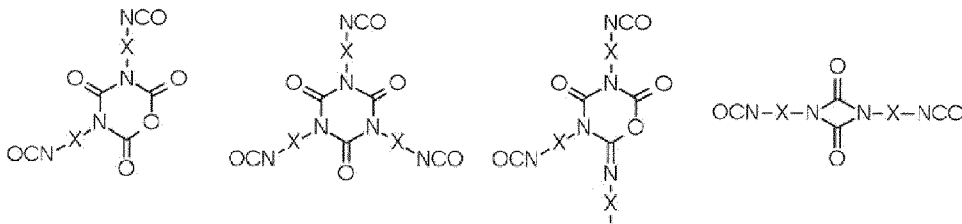


5

uretano (IX)

alofanato (X)

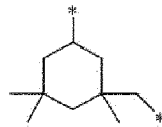
biuret (XI)



10

oxadiazintriona (XII) isocianurato (XIII) iminooxadiazindiona (XIV) uretdiona (XV), en donde X es un residuo alifático, R es un grupo orgánico, n es un número entero que varía de 1 a 10, preferentemente 2 o 3, y m es un número entero que varía de 2 a 10, preferentemente 2 o 3. Los poliisocianatos oligoméricos pueden contener al menos uno de estos grupos funcionales y pueden contener dos o más de estos diferentes grupos funcionales. Las estructuras particularmente preferidas para X son $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, cuando se trata de un poliisocianato oligomérico a base de diisocianato de hexametileno, o

15



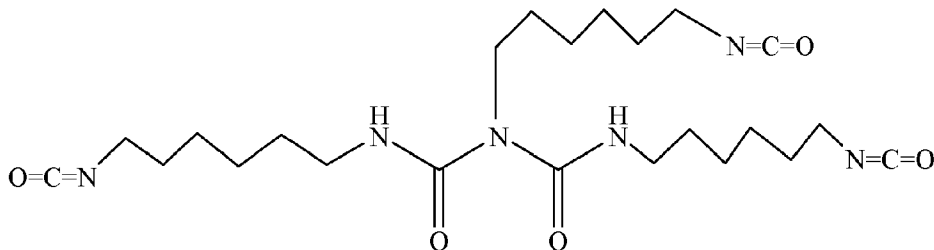
cuando se trata de un poliisocianato oligomérico a base de diisocianato de isoforona.

20

Por lo tanto, se prefieren los poliisocianatos oligoméricos, que tienen una funcionalidad de ≥ 2 , y se seleccionan de compuestos de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona u oxadiazintriona de las fórmulas (IX)-(XV), así como mezclas de estos compuestos, en particular que contienen grupos alifáticos trivalentes o de valencia superior en los poliisocianatos, tales como biuret, alofanato, uretano e isocianuratos, y oligómeros superiores de diisocianatos, en particular, oligómeros de diisocianato de hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-

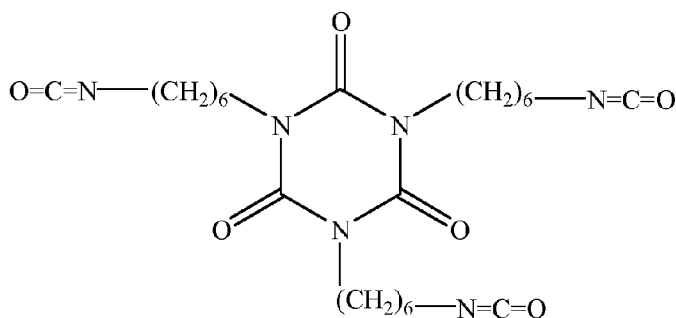
25

isocianatometil-ciclohexano y/o bis(isocianatociclohexil)-metano. Los ejemplos específicos de tales poliisocianatos incluyen, por ejemplo, el biuret de diisocianato de hexametileno que tiene la estructura:

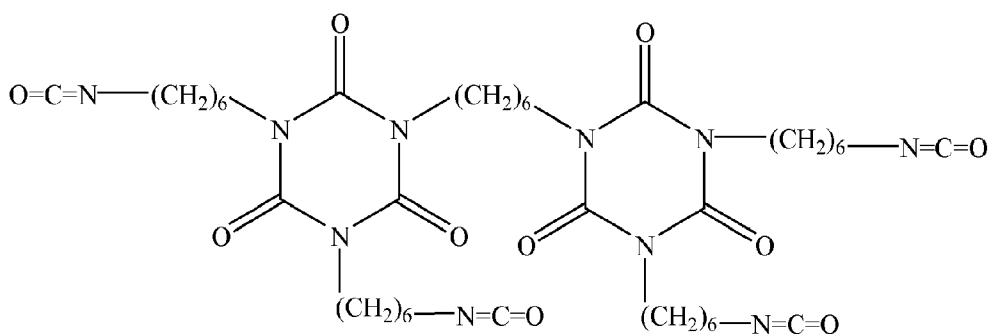


30

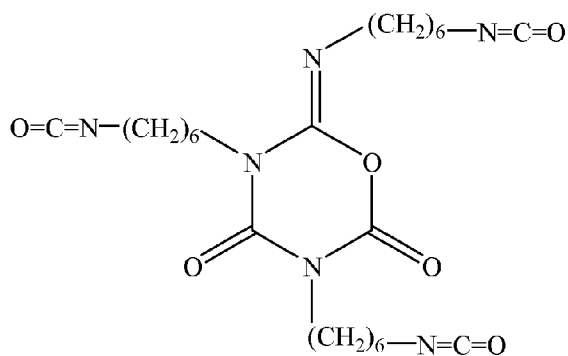
y oligómeros del mismo, que está disponible comercialmente en Covestro con la designación comercial Desmodur® 100, teniendo el trímero de isocianurato de diisocianato de hexametileno la estructura:



- 5 y disponible comercialmente en Covestro con la designación comercial Desmodur® N3300, N,N',N''-tris-[(4-isociano-1,3,3-trimetilciclohexil)metil]isocianurato, disponible comercialmente en Covestro con la designación comercial Desmodur® Z4470 o en Vencorex con la designación comercial Tolonate IDT 70B, oligómeros superiores de los mismos, tales como pentámeros que tienen la estructura:



- 10 que se basa en diisocianato de hexametileno y el pentámero análogo a base de 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo) o trímeros asimétricos tales como:



- 15 que se basa en diisocianato de hexametileno y el trímero asimétrico análogo a base de 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo).

- 20 Los poliisocianatos particularmente adecuados incluyen isocianatos, o mezclas de los mismos, que tienen una funcionalidad NCO promedio de preferentemente 2,0 a 5,5, preferentemente de 2,8 a 5,0, y más preferentemente de 3,0 a 4,5. El contenido de NCO, basado en el contenido de sólidos de poliisocianato, es preferentemente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 50 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 por ciento en peso, y más preferentemente de aproximadamente el 11 a aproximadamente el 25 por ciento en peso. El contenido de diisocianato monomérico en el poliisocianato es preferentemente inferior a aproximadamente el 10 por ciento en peso, más preferentemente inferior a aproximadamente el 2 por ciento en peso
- 25 y mucho más preferentemente inferior a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso.

- 30 Los poliisocianatos particularmente adecuados incluyen aductos de poliisocianato que contienen grupos biuret, isocianurato, iminoxadiazina diona, uretdiona, alofanato y/o uretano. Los grupos uretano se basan en productos de reacción de isocianatos monoméricos con alcoholes polifuncionales de peso molecular tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol, neopentilglicol y mezclas de los mismos. Estos aductos de poliisocianato se describen, por ejemplo, en J. Prakt. Chem., 336, 185-200 (1994) y "Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen", publ. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, Munich, Viena 1996.

Los aductos de poliisocianato pueden prepararse mediante oligomerización de diisocianatos monoméricos, como se describe, por ejemplo, en J. Prakt. Chem., 336, 185-200 (1994). Los ejemplos de diisocianatos monoméricos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-butano, diisocianato de 1,6-hexano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (diisocianato de isoforona), diisocianato de 2-metil-1,5-pentano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, bis(isocianatometil)norbornano y 4,4'-diisocianato-ciclohexilmetano.

Se prefieren particularmente poliisocianatos que contienen grupos isocianurato (trímeros) que tienen una funcionalidad NCO de 3,0 a 4,5 y un contenido monomérico inferior al 2 por ciento en peso. Pueden prepararse mediante el proceso de trimerización descrito en el documento EP 330.996. Además, los poliisocianatos de ejemplo incluyen, pero sin limitación, diisocianato de 4,4'-difenilmetano ("MDI"), MDI polimérico, MDI líquido modificado con carbodiimida, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano ("H. sub. 12MDI"), diisocianato de p-fenileno ("PPDI"), diisocianato de m-fenileno ("MPDI"), diisocianato de tolueno ("TDI"), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno ("TODI"), diisocianato de isoforona ("IPDI"), diisocianato de hexametileno ("HDI"), diisocianato de naftaleno ("NDI"), diisocianato de xileno ("XDI"), diisocianato de p-tetrametilxileno ("p-TMXDI"), diisocianato de m-tetrametilxileno ("m-TMXDI"), diisocianato de etileno, 1,2-diisocianato de propileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, diisocianato de ciclohexilo, diisocianato de 1,6-hexametileno ("HDI"), 1,1 2-diisocianato de dodecano, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, diisocianato de metil ciclohexileno, isocianurato de HDI, triisocianato de diisocianato de 2,4,4-trimetil-1,6-hexano ("TMDI"), diisocianato de tetraceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de antraceno, tris(4-isocianatofenil)metano (disponible en Covestro con la designación comercial Desmodur R), 1,3,5-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-2,4,6-trioxohexahidro-1,3,5-triazina (disponible en Covestro con la designación comercial Desmodur IL), N-isocianatohexil-aminocarbonil N,N'-bis(isocianatohexil)urea (disponible en Covestro con la designación comercial, Desmodur N), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocianato-hexil)hexa-hidro-1,3,5-triazina (disponible en Covestro con la designación comercial, Desmodur N3390), 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexilmetil)hexahidro-1,3,5-triazina (disponible en Covestro con la designación comercial, Desmodur N4370), 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5-tetraisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaesocianato, y similares.

Para una mejor manipulación, el poliisocianato (mezclas) se puede diluir con hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso de disolventes convencionales. Son disolventes adecuados aquellos que no reaccionan con grupos NCO, tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

Una realización de la presente invención son composiciones curables que comprenden al menos un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de acuerdo con la invención como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, las composiciones curables de la invención comprenden:

- A) al menos un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de acuerdo con la invención como se ha definido anteriormente;
- B) al menos un poliisocianato; y
- C) opcionalmente uno o más compuestos reactivos con isocianato diferentes del componente A.

Los compuestos reactivos con isocianato diferentes del componente A no están particularmente limitados, pero preferentemente incluyen un compuesto que tiene dentro de su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos que tienen reactividad con el grupo isocianato. Los ejemplos representativos y no limitantes del compuesto que tiene dentro de su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos incluyen polioles, poliaminas y politioles. Entre estos, son preferibles los polioles y las poliaminas. Se prefieren particularmente las poliaminas. Los ejemplos específicos no limitantes del polioli incluyen poliéster polioli, poliéter polioli, polioli acrílico, poliolefina polioli y polioli que contiene flúor, preferentemente polioli acrílico y/o poliéster polioli. Estos compuestos, que tienen dentro de su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos, pueden usarse cada uno solo o en combinaciones de dos o más de los mismos.

La composición curable que usa el compuesto de la invención puede ser una composición a base de disolvente o a base de agua. Cuando se prepara una composición curable a base de disolvente o a base de agua, pueden añadirse aditivos tales como otro compuesto reactivo con isocianato, un catalizador, un pigmento, un agente nivelador, un antioxidante, absorbedor de ultravioleta, un estabilizante de la luz, un plastificante, un tensioactivo y otros ingredientes usados típicamente en recubrimientos. Puede añadirse el disolvente orgánico o agua, si es necesario, para regular la viscosidad de la mezcla. El compuesto reactivo con isocianato también se puede añadir como una dispersión en agua o una forma disuelta en agua.

Los poliéster polioles se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de condensación entre, sin limitación, los siguientes, un ácido único o una mezcla ácida de ácidos dibásicos tales como ácidos carboxílicos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido dimérico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y un solo alcohol polihídrico o una mezcla de alcoholes polihídricos de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilpentanodiol, ciclohexanodiol,

trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 2-metilolpropanodiol y trimetilolpropano etoxizado. Además, por ejemplo, como poliésterpolioles se pueden usar también policaprolactonas obtenidas mediante polimerización con apertura de anillo, usando un alcohol polihídrico, de lactonas tales como ϵ -caprolactona.

- 5 Los ejemplos representativos y no limitantes de los poliéter polioles incluyen, por ejemplo, poliéter polioles obtenidos mediante adición aleatoria o en bloque, a compuestos hidroxil polihídricos, de un único óxido de alquileo o una mezcla de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno y óxido de estireno, usando un hidróxido, tal como hidróxido de litio, sodio o potasio, un catalizador fuertemente básico, tal como un alcoholato, o una alquilamina, y un complejo compuesto de metal cian, tal como porfirina metálica, o complejo de hexacianocobaltato de cinc; poliéter polioles obtenidos por reacción de un óxido de alquileo con un compuesto de poliamina, tal como etilendiamina; y los denominados polioles poliméricos obtenidos polimerizando acrilamida o similares usando estos poliéter polioles como medio.

- 15 Los ejemplos representativos y no limitantes del compuesto hidroxil polihídrico incluyen, por ejemplo, polioles tales como diglicerina, ditrimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol; compuestos de alcoholes de azúcar tales como eritritol, D-treitol, L-arabinitol, ribitol, xilitol, sorbitol, manitol, galactitol y ramnitol y sacáridos, tales como oligosacáridos.

- 20 Los polioles acrílicos se pueden obtener, por ejemplo, copolimerizando un monómero polimerizable que tiene uno o más átomos de hidrógeno activos en una molécula del mismo y otro monómero copolimerizable con el monómero polimerizable mencionado anteriormente. Los ejemplos de ésteres de ácido acrílico que contienen hidrógeno activo son acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 2-hidroxibutilo, o ésteres de ácido metacrílico, tales como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo; ésteres de ácido (met)acrílico que contienen hidrógeno activo polihídrico, tales como monoésteres de ácido (met)acrílico de trioles tales como glicerina y trimetilolpropano.
- 25 Los monómeros copolimerizables incluyen ésteres de ácido (met)acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de *n*-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de glicidilo, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido itacónico, amidas insaturadas, tales como acrilamida, N-metilacrilamida y diacetona acrilamida, o monómeros vinílicos que contienen grupos sililo hidrolizables, tales como viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano y γ -(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, y otros monómeros polimerizables, tales como estireno, viniltolueno, acetato de vinilo, acrilonitrilo y fumarato de dibutilo.

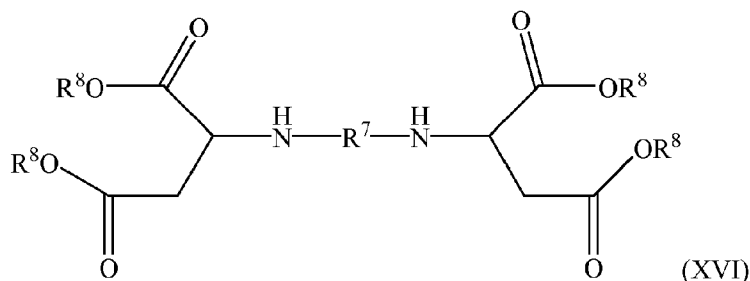
- 35 Los ejemplos representativos y no limitantes del poliolefin poliol incluyen polibutadienos que tienen dos o más grupos hidroxilo, polibutadienos hidrogenados que tienen dos o más grupos hidroxilo, poliisopreno que tiene dos o más grupos hidroxilo y poliisopreno hidrogenado que tiene dos o más grupos hidroxilo.

- 40 En una realización preferida, la composición curable comprende al menos una poliamina alifática. Como se usa en el presente documento, "poliamina" se refiere a compuestos que tienen al menos dos grupos amino, cada uno de los cuales contiene al menos un hidrógeno activo (grupo N-H) seleccionado de grupos amino primario y amino secundario. Las poliaminas alifáticas de ejemplo incluyen poliaminas primarias alifáticas, poliaminas secundarias alifáticas y combinaciones de las mismas. Los ejemplos de poliaminas primarias alifáticas no limitantes incluyen poli(oxipropileno)diaminas, tales como JEFF AMINE D-230 y JEFF AMINE D-400 de Huntsman, poli(oxipropileno)triaminas, preferentemente con un peso molecular en el intervalo de 400-5000 gramos/mol, 1,4-diaminobutano, 1,2-etilendiamina, 1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano. Las aminas secundarias no limitantes de ejemplo incluyen diaminas secundarias alifáticas cíclicas y diaminas secundarias alifáticas no cíclicas. Las aminas secundarias de ejemplo y no limitantes adicionales incluyen poliaminas de éster de ácido aspártico. Las diaminas secundarias alifáticas cíclicas útiles comprenden dos grupos hexilo, opcionalmente sustituidos, unidos por un grupo puente, en donde cada uno de los anillos hexilo comprende un sustituyente de amina secundaria como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2013/188176. Las diaminas secundarias cíclicas alifáticas disponibles comercialmente que tienen esta estructura incluyen las disponibles como CLEARLINK 1000 y CLEARLINK 3000 de Dorf Ketel Chemicals LLC. En otra realización, las diaminas secundarias cíclicas alifáticas útiles comprenden un único anillo hexilo. Las diaminas secundarias cicloalifáticas disponibles comercialmente que tienen esta estructura están disponibles, por ejemplo, como JEFFLINK 754 de Huntsman.

- 55 Se pueden preparar diaminas secundarias cíclicas alifáticas útiles mediante reacción de isoforona diamina y un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael que reduce la nucleofilicidad de los grupos amina secundaria resultantes. Los aceptores de Michael representativos incluyen acrilonitrilo compuestos carbonilo α,β -insaturados, prefiriéndose típicamente acrilonitrilo. En algunas realizaciones, el grupo alquileo entre el grupo -CN terminal y el grupo amina tiene al menos dos átomos de carbono. Las diaminas secundarias cíclicas alifáticas disponibles comercialmente que tienen esta estructura incluyen, por ejemplo, HXA CE 425 de Hanson Group LLC., y BAXXODUR PC-136 de BASF.

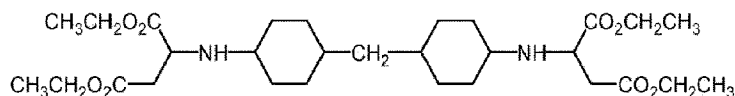
- 65 Las diaminas secundarias alifáticas no cíclicas de ejemplo incluyen N,N'-bis(3',3'-dimetilbutan-2-il)-1,6-diaminohexano, disponible en Albemarle Corporation con la designación comercial ETHACURE 90.

Las poliaminas particularmente preferidas son poliaminas de éster de ácido aspártico. Estas poliaminas de éster de ácido aspártico son poliaminas con grupos amino secundarios que se pueden producir, por ejemplo, mediante adición de diaminas alifáticas primarias a ésteres dialquílicos de ácido maleico o fumárico, o mediante adición de aminas alifáticas primarias a oligoésteres o poliésteres insaturados. Las poliaminas de éster de ácido aspártico útiles incluyen, por ejemplo, poliaminas de éster de ácido aspártico que tienen la fórmula general (XVI):

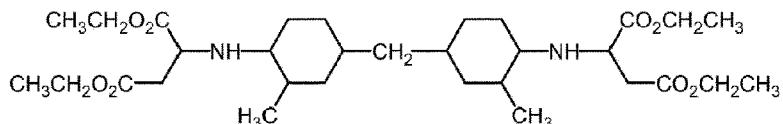


en donde R^7 es un grupo orgánico divalente que tiene hasta 40 átomos de carbono, y cada R^8 representa independientemente un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, R^8 puede ser metilo, etilo, propilo o butilo. Preferentemente, R^7 representa un grupo alifático divalente, preferentemente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que puede ser, por ejemplo, ramificado, no ramificado o cíclico. Más preferentemente, R^7 se selecciona de grupos hidrocarburo divalentes butileno, hexileno, 2,2,4-trimetilhexileno, o se obtiene mediante la eliminación de los grupos amino de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano o 3,3-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano. En algunas realizaciones, R^7 es un grupo alquileo C4 a C12 ramificado.

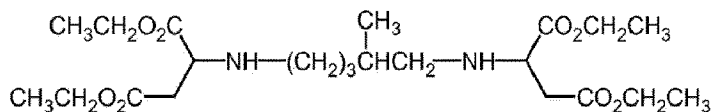
Las resinas de éster amina de ácido aspártico adecuadas están disponibles comercialmente en Covestro con las designaciones comerciales DESMOPHEN NH 1420, DESMOPHEN NH 1520 u DESMOPHEN NH 1220. La resina DESMOPHEN NH 1420 está compuesta sustancialmente por el siguiente compuesto:



La resina DESMOPHEN NH1520 está compuesta sustancialmente por el siguiente compuesto:



DESMOPHEN NH 1220 está compuesta sustancialmente por el siguiente compuesto:



La una o más poliaminas alifáticas pueden combinarse con una o más poliaminas aromáticas. Las poliaminas aromáticas sólidas adecuadas incluyen alquilanilinas tales como 4,4'-metilenbis(2-isopropil-6-metilanilina) disponible comercialmente en Lonza con la denominación comercial LONZACURE M-MIP A, 4,4'-metilenbis(2,6-diisopropilanilina) disponible comercialmente en Lonza con la designación comercial LONZACURE M-DIPA, 4,4'-metilenbis(2-etil-6-metilanilina) y 4,4'-metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) disponible comercialmente en Lonza con la denominación comercial LONZACURE MCDEA.

El uno o más compuestos reactivos con isocianato diferentes del componente A, la composición de poliisocianatos, se pueden usar como tal o mezclarse con disolventes orgánicos. El disolvente orgánico no está particularmente limitado, pero el disolvente orgánico no tiene preferentemente ningún grupo funcional para reaccionar con un grupo hidroxilo y un grupo isocianato y preferentemente es suficientemente compatible con la composición de poliisocianato. Los ejemplos de dicho disolvente orgánico incluyen, sin limitación, los siguientes compuestos usados generalmente como disolventes de materiales de recubrimiento tales como compuestos de éster, compuestos de éter, compuestos de cetona, compuestos aromáticos, compuestos a base de etilenglicoldialquíler, compuestos a base de dicarboxilato de polietilenglicol, disolventes a base de hidrocarburos y disolventes aromáticos.

La composición de recubrimiento puede comprender diversos aditivos convencionales tales como un catalizador, un

pigmento, un agente nivelador, un antioxidante, absorbedor de ultravioleta, un estabilizante de la luz, un plastificante y un tensioactivo.

5 Los ejemplos representativos y no limitantes del catalizador promotor de curado incluyen sales metálicas, tales como dilaurato de dibutilestano, 2-etilhexanoato de estaño, 2-etilhexanoato de cinc y sales de cobalto; y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-dimetilxiclohexilamina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N'-endoetilenpiperazina y N,N'-dimetilpiperazina.

10 La composición de recubrimiento curable de la presente invención se puede usar como, sin limitación, materiales de recubrimiento, por ejemplo, recubrimiento por rodillo, recubrimiento de flujo de cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento de campana y recubrimiento electrostático. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de la presente realización también es útil como material de recubrimiento para la imprimación o el recubrimiento superior e intermedio para materiales tales como metales, incluyendo una placa de acero y una placa de acero con superficie tratada, plástico, madera, película y materiales inorgánicos. La composición de recubrimiento de la presente realización también es útil como material de recubrimiento para impartir, por ejemplo, estética, resistencia a la intemperie, resistencia a los ácidos, prevención de la oxidación y resistencia al desconchado a, por ejemplo, metanol de prerrecubrimiento incluyendo placas de acero antioxidantes y recubrimientos para vehículos. Además, la composición de recubrimiento de la presente realización también es útil como material de partida de uretano para adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, elastómeros, espumas y agentes de tratamiento de superficies.

20 Además, la presente invención se refiere a las composiciones curadas obtenidas curando las composiciones curables de acuerdo con la invención.

25 Las composiciones curables de acuerdo con la invención se pueden usar para diversas aplicaciones tales como la fabricación de pinturas, recubrimientos, adhesivos, espumas, encapsulantes, tales como resinas de poliuretano para colada al vacío, resinas de poliuretano de colada rápida, resinas de colada de poliuretano que curan elastómeros, compuestos de encapsulado eléctrico, compuestos para moldear bordes; artículos de poliuretano, tales como colchones, suelas de zapatos, juntas, mangueras, suelos, materiales aislantes, pinturas, adhesivos, selladores, esquís, asientos de automóviles, pistas de atletismo en estadios, paneles de instrumentos, compuestos de colada, condones sin látex y suelos de colada.

Además, la presente invención se refiere a los artículos que comprenden las composiciones curadas de acuerdo con la invención.

35 Además, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende al menos un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de acuerdo con la presente invención, como se describe en el presente documento. En particular, las composiciones de recubrimiento son aquellas a base de poliisocianatos como reticulantes, pero básicamente los polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico de la presente invención se pueden usar en cualquier composición de recubrimiento de reticulación con amina, tales como composiciones de resina epoxi.

40 Además, la presente invención se refiere a un recubrimiento obtenido curando las composiciones curables de acuerdo con la presente invención y los artículos compuestos resultantes, que comprende al menos un sustrato que tiene en al menos una parte de la superficie del mismo una composición curada que contiene al menos un polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de acuerdo con la invención. Los sustratos preferidos sobre los que se puede aplicar la composición de recubrimiento de la presente invención se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en metal, plástico, hormigón y madera. Se prefiere en particular metal, que incluye todo tipo de metales, incluidos aquellos que están pretratados, por ejemplo, mediante galvanización.

50 La presente invención se refiere además a un proceso para la fabricación de polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico de acuerdo con la invención. Dichos procesos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en los siguientes procesos (A) a (C):

55 El proceso (A) comprende

(a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XVII):



60 con un compuesto de fórmula (XVIII):



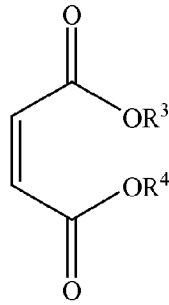
65 para obtener un compuesto intermedio de fórmula (XIX):

El proceso (B) comprende

(a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XVII):

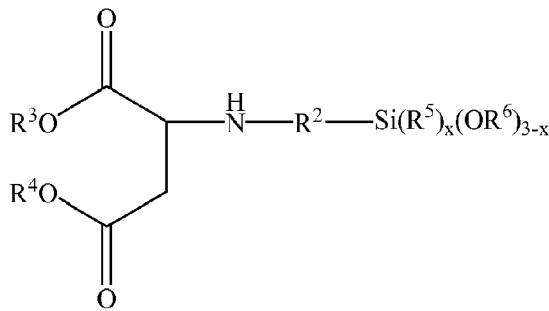


con un compuesto de fórmula (XX):



(XX),

para obtener un compuesto intermedio de fórmula (XXI):



(XXI);

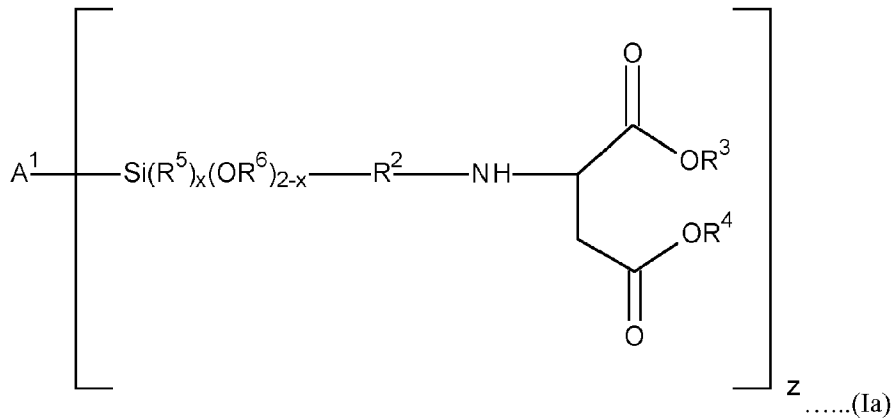
y

(b) hacer reaccionar el compuesto intermedio de fórmula (XXI) de la etapa (a), con

con un compuesto de fórmula (XVIII):



para obtener el polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico de fórmula (Ia):



en donde A¹ es un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en R¹₃SiO_{1/2}, R¹₂SiO_{2/2}, R¹SiO_{3/2} y SiO_{4/2}, en donde R¹ es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si mediante un átomo de oxígeno, y el residuo de poliorganosiloxanilo A¹ contiene al menos dos grupos siloxi que pueden unirse al átomo de silicio;

5 cada R² se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

10 cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

15 cada R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

20 x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

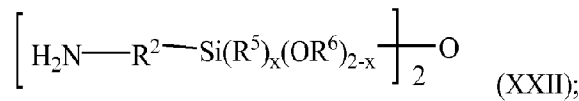
z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2.

El proceso (C) comprende

25 (a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XVII):

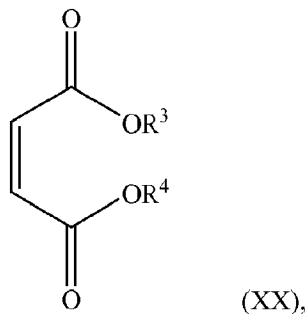


con agua para obtener un compuesto intermedio de fórmula (XXII):

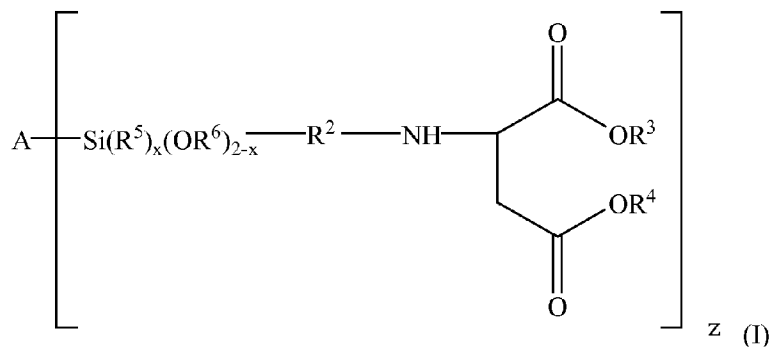


y

35 (b) hacer reaccionar el compuesto intermedio de fórmula (XXII) en la etapa (b) con un compuesto de fórmula (XX):



40 para obtener un compuesto de fórmula (I):



en donde

A es oxígeno;

cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

cada R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

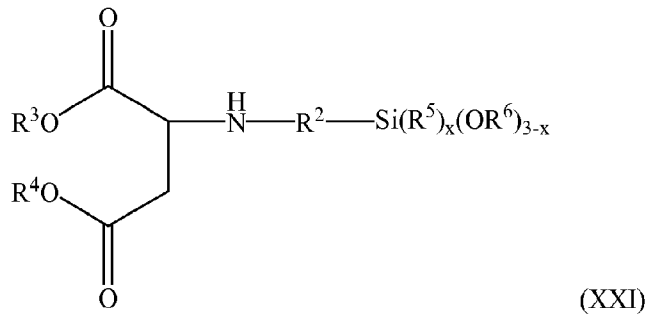
cada R^5 y R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

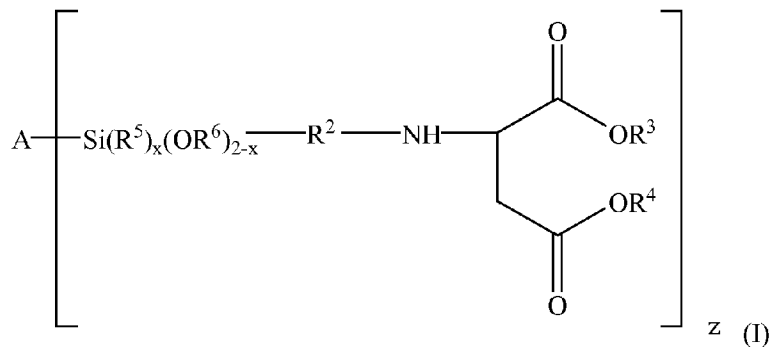
z es un número entero 2.

El proceso (D) comprende

(a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XXI):



con agua para obtener un compuesto de fórmula (I):



en donde

A es oxígeno;

cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

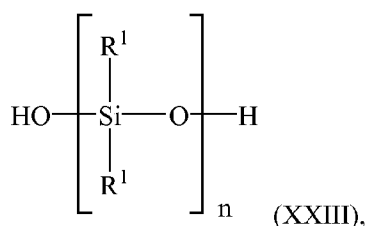
5 cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

10 cada R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

15 x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

z es un número entero 2.

En una realización preferida, el proceso (A) o el proceso (B) usaron el compuesto de polisiloxano que contenía hidroxilo A¹(OH)_z de fórmula (XVIII), donde z es 2, y que tenía la fórmula (XXIII):



20 en donde R¹ se selecciona independientemente de grupos orgánicos, preferentemente, R¹ se selecciona de grupos alifáticos o aromáticos, preferentemente seleccionados de un n-alquilo, iso-alquilo o alquilo terciario que tienen hasta 30 átomos de carbono, un alcoxilquilo que tiene hasta 30 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, un arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un alquilarilo que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, cuyos grupos pueden estar sustituidos además por uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o flúor, o polialquilen (C₂-C₄) éteres con hasta 500 unidades alquilenoxi, estando los grupos R¹ libres de insaturación alifática.

25 Los ejemplos representativos y no limitantes de radicales hidrocarburo monovalentes adecuados incluyen radicales alquilo, preferentemente tales como CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, C₈H₁₇- y C₁₀H₂₁-, y radicales cicloalifáticos, tales como ciclohexiletilo, radicales arilo, tales como fenilo, toliilo, xililo, radicales aralquilo, tales como bencilo y 2-feniletilo. Los radicales de halohidrocarburo monovalentes preferidos tienen la fórmula C_nF_{2n+1}CH₂CH₂- en donde n tiene un valor de 1 a 10, tales como, por ejemplo, CF₃CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂CH₂-, C₆F₁₃CH₂CH₂-, o radicales halohidrocarburo

30 sustituidos por un oxígeno, tales como, por ejemplo, C₂F₅-O(CF₂-CF₂-O)₁₋₁₀CF₂-, F[CF(CF₃)-CF₂-O]₁₋₅-(CF₂)₀₋₂-, C₃F₇-OCF(CF₃)- y C₃F₇-OCF(CF₃)-CF₂-OCF(CF₃)-, y n es un número entero de 1 a 2000, preferentemente de 2 a 2000, más preferentemente de 0 a 100, aún más preferentemente de 0 a 10.

35 Los silanos preferidos que se pueden usar en los procesos A, B o C son 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, que está disponible comercialmente con la designación comercial silano Silquest* A-1637 en Momentive Performance Materials y 4-amino-3,3-dimetilbutilmetildimetoxisilano. Los poliorganosiloxanos que contienen hidroxilo están disponibles comercialmente. Los polisiloxanos con funcionalidad silanol adecuados incluyen, pero sin limitación, Silres SY 300, Silres SY 440, Silres MK y REN 168 de Wacker Silicone, DC-840, DC233, DG431 HS y DC-Z-6018 de Dow Chemical y Rhodorsil Resin 6407 y 6482 de Rhodia Silicones.

40 Los ésteres de ácido maleico están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de di-n-butilo, maleato de di-sec-butilo, maleato de di-*terc*-butilo, maleato de diamilo, ésteres de maleato de di-2-etilhexilo y ésteres mixtos basados en mezclas de los grupos alquilo anteriores y/u otros. Se prefieren el maleato de dimetilo, maleato de dietilo y maleato de dibutilo, mientras que se prefieren especialmente los ésteres de maleato de dietilo.

En una realización, se pueden usar ésteres de fumarato en lugar de ésteres de maleato, porque estos ésteres se isomerizarán en presencia de amina para dar una mezcla de ésteres de fumarato y ésteres de maleato.

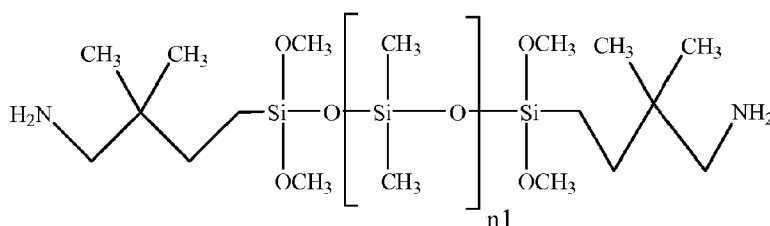
50 La reacción de los compuestos de éster de ácido maleico y los compuestos aminofuncionales se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 0 a 150 °C usando los materiales de partida en proporciones en las que está presente al menos 1, preferentemente 1, doble enlace olefínico para cada grupo amino primario. El exceso de materiales de partida puede eliminarse mediante destilación después de la reacción. La reacción puede realizarse en ausencia o en presencia de disolventes orgánicos adecuados tales como alcoholes, éteres, acetatos y cetonas, preferentemente metanol, etanol, propanol, acetato de n-butilo, butilglicol, metiletilcetona, dioxano y mezclas de tales disolventes orgánicos. Los disolventes preferidos son aquellos que no reaccionan con isocianatos.

La presente invención se explicará con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis de polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (AEAFP-1)

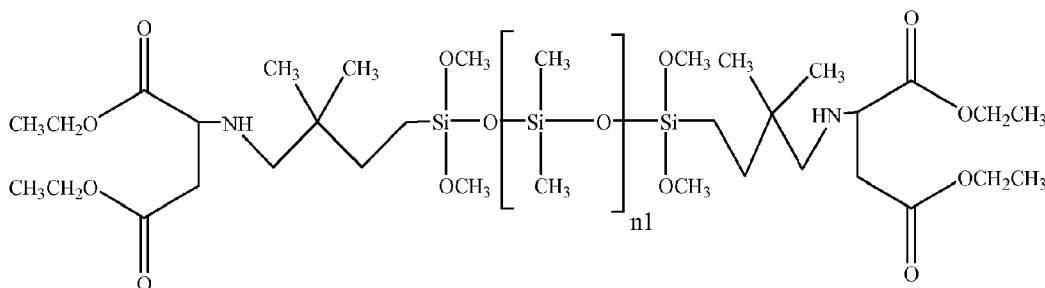
- 5 Se cargó 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano (256 gramos, 1,15 moles) en un matraz de cuatro bocas de 1000 ml, equipado con un agitador magnético, un condensador, un termómetro y un embudo de adición. Se añadió polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (260 gramos con un contenido en OH de 4,4 mmol/gramo o 1,15 moles de OH) al aminosilano desde el embudo de adición por goteo durante 30 minutos, comenzando a temperatura ambiente. Durante la alimentación, la temperatura aumentó hasta 31 °C. Después de la alimentación, la mezcla se calentó hasta
- 10 70 °C y se mantuvo durante 2 horas a 70 °C. Después de esto, el metanol formado se eliminó a 150 °C, 20 mbar. Rendimiento: 450 gramos de un siloxano con funcionalidad amino de baja viscosidad con un contenido de amina de 2,4 mmol N/gramo, determinado mediante valoración con ácido clorhídrico 1 molar. La siguiente estructura del producto (AFP-1) se confirmó mediante los análisis de RMN de ^1H y ^{29}Si .



15

en donde n1 es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

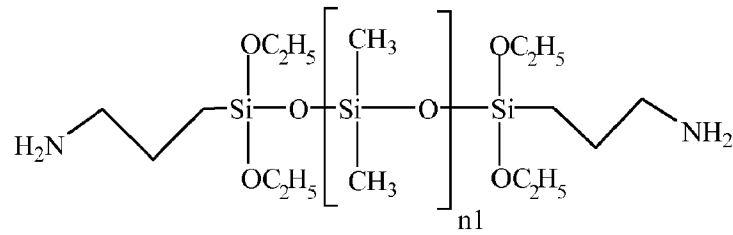
- 20 Se cargó polisiloxano con funcionalidad amino (AFP-1) (1000 gramos correspondientes a 2,4 moles de grupos amino) en un matraz de cuatro bocas de 2000 ml, equipado con un agitador, un condensador, un termómetro y un embudo de adición por goteo. Se añadió gota a gota maleato de dietilo (409 gramos, 2,4 moles) desde el embudo de adición por goteo al polisiloxano con funcionalidad amino anterior durante un período de 4 horas manteniendo la temperatura de reacción a 20-30 °C. Posteriormente, la temperatura del matraz se aumentó a 80 °C y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y
- 25 se usó en experimentos adicionales sin purificación adicional. La siguiente estructura del producto (AEAFP-1) se confirmó mediante los análisis de RMN de ^1H y ^{29}Si .



30 en donde n1 es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

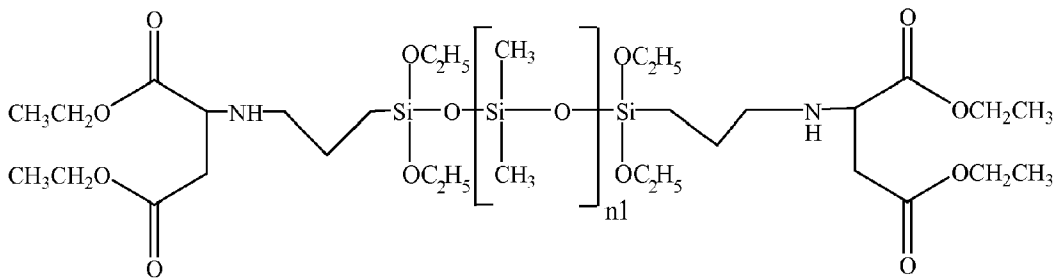
Ejemplo 2. Síntesis de polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (AEAFP-2)

- 35 Se cargó 3-aminopropiltrietoxisilano (221 gramos, 1 mol, obtenido en Momentive con la designación comercial silano Silquest* A-1100) en un matraz de cuatro bocas de 1000 ml, equipado con un agitador, un condensador, un termómetro y un embudo de adición por goteo. A través del embudo de adición por goteo se añadieron 260 gramos de un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo con un contenido en OH de 4,4 mmol/gramo o 1,15 moles de OH al aminosilano anterior durante 30 minutos, comenzando a temperatura ambiente. Durante la alimentación, la temperatura aumentó hasta 31 °C. Después de la alimentación, la mezcla se calentó hasta 70 °C y se mantuvo durante 2 horas a 70 °C. Después de esto, el etanol formado se eliminó a 150 °C, 20 mbar. Rendimiento: 450 gramos de un polisiloxano con
- 40 funcionalidad amino (AFP-2) de baja viscosidad con un contenido en amina de 2,5 mmol N/gramo, determinado mediante valoración con ácido clorhídrico 1 molar. La siguiente estructura del producto (AFP-2) se confirmó mediante los análisis de RMN de ^1H y ^{29}Si .



en donde n1 es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

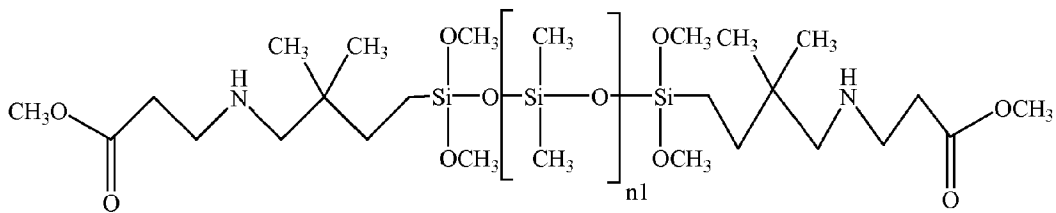
- 5 Se cargó polisiloxano con funcionalidad amino AFP-2 (610 gramos, 2 moles de grupos amino) en un matraz de cuatro bocas de 2000 ml, equipado con un agitador, un condensador, un termómetro y un embudo de adición por goteo. Se añadió gota a gota maleato de dietilo (340 gramos, 2 moles) desde el embudo de adición por goteo al polisiloxano con funcionalidad amino AFP-2 durante un período de 4 horas manteniendo una temperatura de reacción a 20-30 °C. Posteriormente, la temperatura del matraz se aumentó a 80 °C y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió y se usó en experimentos adicionales sin purificación adicional. La siguiente estructura del producto (AEAFP-2) se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



- 15 en donde n1 es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

Ejemplo comparativo I. Síntesis de polisiloxano con funcionalidad éster de ácido acrílico (AEAFP-3)

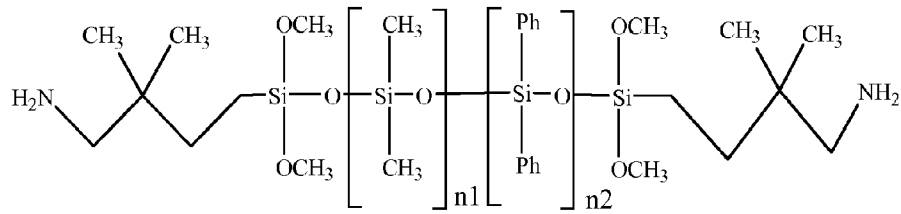
- 20 Se cargó polisiloxano con funcionalidad amino AFP-1 (1000 gramos, 2,4 moles de grupos amino) del Ejemplo 1 en un matraz de cuatro bocas de 2000 ml, equipado con un agitador magnético, un condensador, un termómetro y un embudo de adición. Se añadió gota a gota acrilato de metilo (205 gramos, 2,4 moles) desde el embudo de adición por goteo al polisiloxano con funcionalidad amino 1 durante un período de 4 horas manteniendo la temperatura de reacción a 20-30 °C. Posteriormente, la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante una noche. Posteriormente, la temperatura del matraz se aumentó a 80 °C y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió y se usó en experimentos adicionales sin purificación adicional. La siguiente estructura del producto (AEAFP-3) se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



- 30 en donde n1 es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

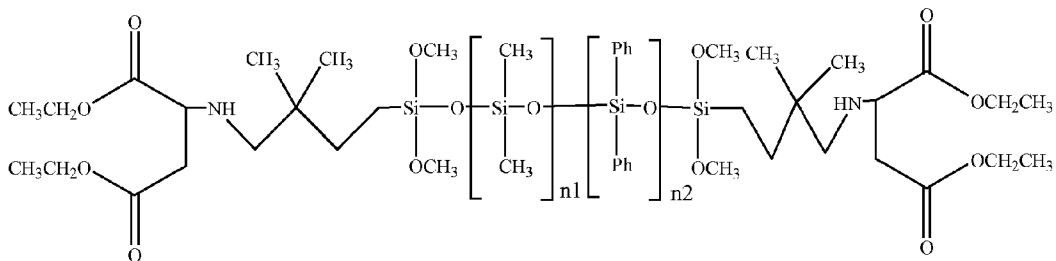
Ejemplo 3. Síntesis de polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (AEAFP-4)

- 35 Se cargaron 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano (255 gramos, 1,15 moles) y dimetil-difenil polisiloxano mixto terminado en hidroxilo (681 gramos, con un contenido en OH de 1,5 mmol/gramo o 1,0 mol de OH) en un matraz de tres bocas de 2000 ml, equipado con un agitador magnético, un condensador y un termómetro. La mezcla se calentó hasta 70 °C y se mantuvo durante 2 horas a 70 °C. Después de esto, el metanol formado se eliminó a 150 °C, 20 mbar. El material restante se filtró usando un filtro profundo Seitz (Supra®300) con celulosa al 1 % (Vitacel® L20) como coadyuvante de filtración. Rendimiento: 700 gramos de un polisiloxano con funcionalidad amino (AFP-4) de viscosidad media con un contenido en amina de 0,92 mmol N/gramo, determinado mediante valoración con ácido clorhídrico 1 molar). La siguiente estructura del producto AFP-4 se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



en donde las unidades dimetilsiloxi y difenilsiloxi se disponen aleatoriamente, y n1 es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 y n2 es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

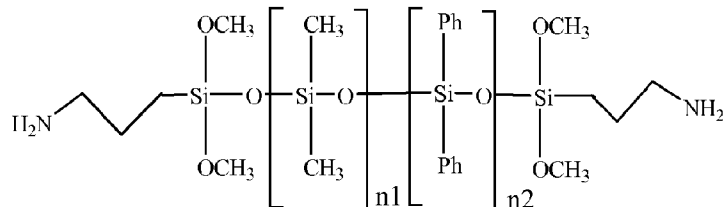
5 Se cargó polisiloxano con funcionalidad amino AFP-4 (500 gramos, 0,5 moles de grupos amino) en un matraz de cuatro bocas de 2000 ml, equipado con un agitador, un condensador, un termómetro y un embudo de adición por goteo. Se añadió gota a gota maleato de dietilo (80 gramos, 0,5 moles) desde el embudo de adición por goteo al polisiloxano con funcionalidad amino anterior durante un período de 4 horas manteniendo la temperatura de reacción a 20-30 °C. Posteriormente, la temperatura del matraz se aumentó a 80 °C y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se usó en experimentos adicionales sin purificación adicional. La estructura del producto se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



en donde las unidades dimetilsiloxi y difenilsiloxi se disponen aleatoriamente, y n1 es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 y n2 es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

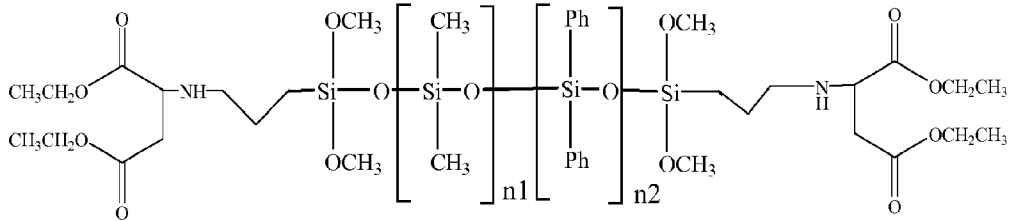
20 Ejemplo 4. Síntesis del polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (AEAFP-5)

Se cargaron 3-aminopropiltrimetoxisilano (206,2 gramos, 1,15 moles, obtenido en Momentive con la designación comercial silano Silquest* A-1110) y dimetil-difenil polisiloxano mixto terminado en hidroxilo (681 gramos, con un contenido en OH de 1,5 mmol/gramo o 1,0 moles de OH) en un matraz de tres bocas de 2000 ml, equipado con un agitador magnético, un condensador y un termómetro. La mezcla se calentó hasta 70 °C y se mantuvo durante 2 horas a 70 °C. Después de esto, el metanol formado se eliminó a 150 °C, 20 mbar. El material restante se filtró usando un filtro profundo Seitz (Supra®300) con celulosa al 1 % (Vitacel® L20) como coadyuvante de filtración. Rendimiento: 700 gramos de un polisiloxano con funcionalidad amino (AFP-5) de viscosidad media con un contenido en amina de 1,06 mmol N/gramo, determinado mediante valoración con ácido clorhídrico 1 molar). La siguiente estructura del producto AFP-5 se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



en donde las unidades dimetilsiloxi y difenilsiloxi se disponen aleatoriamente, y n1 es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 y n2 es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

Se cargó polisiloxano con funcionalidad amino AFP-5 (500 gramos, 0,53 moles de grupos amino) en un matraz de cuatro bocas de 2000 ml, equipado con un agitador, un condensador, un termómetro y un embudo de adición por goteo. Se añadió gota a gota maleato de dietilo (91,3 gramos, 0,53 moles) desde el embudo de adición por goteo al polisiloxano con funcionalidad amino durante un período de 4 horas manteniendo la temperatura de reacción a 20-30 °C. Posteriormente, la temperatura del matraz se aumentó a 80 °C y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se usó en experimentos adicionales sin purificación adicional. La estructura del producto se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



5 en donde las unidades dimetilsiloxi y difenilsiloxi se disponen aleatoriamente, y n1 es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 y n2 es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

Ejemplo 5. Prueba de vida útil

10 Para ensayar la vida útil se investigaron combinaciones de diferentes polisiloxanos confuncionalidad amino y poliisocianato alifático Desmodur N3390. En el experimento, la vida útil se caracterizó como el tiempo total requerido para la gelificación completa de la mezcla después de mezclar ambos componentes. Las cantidades de material mezclado en el experimento se dan entre paréntesis (10 gramos) y (1 gramo) en la siguiente tabla. La gelificación se comprobó visualmente como un punto donde la mezcla ya no era agitable, Los resultados de la investigación se resumen en la Tabla 1.

15

Tabla 1. Vida útil de diferentes mezclas de polisiloxano aminofuncional/poliisocianato

Polisiloxano aminofuncional	Poliisocianato	Vida útil (en s)	Aspecto:
polisiloxano con funcionalidad éster de ácido acrílico AEAFP-3 (comparativo) AEAFP-3 (10 g)	Desmodur® 3390 (1 g)	0, gelificación inmediata	gel mate
polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (de acuerdo con la invención) AEAFP-2 (10 g)	Desmodur® 3390 (1 g)	30	ligeramente turbio
polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (de acuerdo con la invención) AEAFP-1 (10 g)	Desmodur® 3390 (1 g)	1800	transparente
fenilmetil polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (de acuerdo con la invención) AEAFP-4 (10 g)	Desmodur® 3390 (1 g)	2100	Ligeramente turbio
fenilmetil polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (de acuerdo con la invención) AEAFP-5 (10 g)	Desmodur® 3390 (1 g)	240	Ligeramente turbio

20 Los resultados experimentales del Ejemplo 5 demuestran que los polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico se pueden usar para la formulación de sistemas bicomponente con poliisocianatos. Dichos sistemas curarán a temperatura ambiente. Además, la incorporación de aminosilano estéricamente impedido en la estructura del polisiloxano o la incorporación de grupos fenilo estéricamente voluminosos en la estructura del polisiloxano permitirá extender la vida útil de la composición de curado.

25 Ejemplos 6 y 7 y Ejemplo comparativo II. Investigación de propiedades mecánicas y físicas

Para ensayar el efecto de los polisiloxanos con funcionalidad amino modificados con éster de ácido aspártico sobre las propiedades mecánicas y físicas de los compuestos de poliurea, se prepararon y se analizaron varias mezclas de poliaminas y poliisocianatos bicomponente. Los resultados de la investigación se resumen en la Tabla 2

30 Tabla 2. Propiedades mecánicas de diferentes mezclas de poliamina/poliisocianato (las formulaciones se dan en gramos)

Componente	Ejemplo comparativo II	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Desmophen® NH1520 ²	333	267	
Polidimetilsiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico AEAFP-1		144	720
Desmodur® N3900 ¹	218	218	218

(continuación)

ES 2 972 689 T3

Componente	Ejemplo comparativo II	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Métodos de prueba de acuerdo con la Norma DIN 53504, DIN ISO 7619			
Resistencia a la tracción (MPa)	40	22	3
Alargamiento a la rotura (%)	13,6	21,5	60,1
Dureza S (A)	n.a. demasiado duro	97	66
¹ poliisocianato alifático			
² resina poliaspártica de Covestro			

Los resultados experimentales de los Ejemplos 6 y 7 demuestran que los polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico mejoran la elasticidad de las composiciones de poliurea en comparación con el Ejemplo comparativo II usando una resina poliaspártica no basada en siloxano.

5 Ejemplo 8 y Ejemplo comparativo III. Investigación de polisiloxano con funcionalidad amino modificado con éster de ácido aspártico en un sistema de acabado directo sobre metal de poliurea bicomponente.

Formulación de sistemas de recubrimiento de poliurea

10 La formulación de diferentes sistemas de acabado de poliurea directo sobre metal se realizó de acuerdo con la receta general resumida en la Tabla 3. Para ello, las posiciones 1-4 se cargaron suavemente en el recipiente de mezcla de doble camisa equipado con un mezclador de dispersión de palas Cowles en agitación a 300 rpm. Después de la carga, la mezcla de pigmentos se dispersó a 1500 rpm durante 45 minutos. Durante el proceso de mezcla y dispersión, el recipiente de mezcla se enfrió a 35-55 °C. La dispersión de dióxido de titanio resultante se recogió en un recipiente de plástico de 1 litro (Parte A1). Las posiciones 5-15 se cargaron suavemente en el recipiente de mezcla de doble camisa equipado con un mezclador de dispersión de palas Cowles en agitación a 300 rpm. Después de la carga, la mezcla se dispersó a 500 rpm durante 30 minutos. Posteriormente, la premezcla resultante se cargó con 1 kilogramo de perlas de Zr (01,2-1,4 mm) y se molió a 1500 rpm durante 45 minutos. Durante el proceso de mezcla y molienda, el recipiente de mezcla se enfrió a 35-55 °C. Una vez completado el proceso, la fase líquida de la mezcla resultante se separó de las perlas de Zr y el aglutinante de resina resultante (Parte A2) se recogió en un recipiente de plástico de 1 litro. La preparación de la parte de acabado de la formulación se realizó mezclando una dispersión de dióxido de titanio (Parte A1 de la formulación) con el aglutinante de resina funcional (Parte A2 de la formulación). La capa superior blanca resultante se agitó durante 2 horas a 150-300 rpm, se recogió cuidadosamente y se almacenó hasta su uso posterior.

25 Por separado de la capa superior blanca, las posiciones 17-19 se mezclaron en una atmósfera de nitrógeno mediante agitación en un matraz de vidrio de 3 bocas equipado con un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno. El reticulante de poliisocianato resultante (Parte B) se almacenó en una atmósfera de nitrógeno en un lugar oscuro y seco hasta su uso posterior.

30 Tabla 3. Formulación de diferentes sistemas de recubrimiento directo sobre metal de poliurea bicomponente (en gramos)

Componente	Ejemplo comparativo III	Ejemplo 8
PARTE A1		
Pos. 1 Desmophen® NH1520 ²)	129,5	129,5
Pos.2 Acetato de butilo	35,6	35,6
Pos.3 Xileno	20,4	20,4
Pos.4 Huntsman® R-KB-4 (Dióxido de titanio)	178,2	178,2
PARTE A2		
Pos.5 Desmophen® NH1520 ²)	203,6	101,8
Pos.6 Poldimetilsiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico AEAFP-1		101,8
Pos.7 Acetato de butilo	12,7	12,7
Pos.8 Xileno	12,7	12,7
Pos.9 3-Etoxipropionato de etilo	12,7	12,7
Pos.10 Dowanol® PGDA (Diacetato de propilenglicol)	12,7	12,7
Pos.11 Heucophos® CAPP (Fosfato de calcio)	43,6	43,6
Pos. 12 Tremin® 283-100 EST (Wollastonita)	30,9	30,9
Pos.13 Blanc fixe® F (BaSO ₄)	29,1	29,1

(continuación)

	Componente	Ejemplo comparativo III	Ejemplo 8
Pos. 14	CoatOSil® 7001 (copolímero de bloque de polisiloxano-poliéter)	1,8	1,8
Pos. 15	Tinuvin® 292 (UV-HALS (Estabilizador de luz de amina impedida)	3,6	3,6
PARTE B			
Pos. 17	Desmodur® 3900 ¹⁾	218,2	218,2
Pos. 18	Acetato de butilglicol	40,9	40,9
Pos. 19	3-Etoxipropionato de etilo	13,6	13,6

¹⁾poliisocianato alifático
²⁾resina poliaspártica de Covestro

Preparación y aplicación de recubrimientos de poliurea bicomponente

- 5 La preparación de los sistemas de recubrimiento de prueba se realizó mezclando las partes A1, A2 y B de las formulaciones (Tabla 3) durante 5 minutos con agitación con un agitador mecánico a 150-300 rpm. Después de la mezcla, los sistemas de pintura resultantes se transfirieron a la pistola pulverizadora neumática, convencional, manual, de alimentación por gravedad, equipada con una boquilla pulverizadora de 1,6 mm. La presión de pulverización se ajustó a 2,0-2,5 bar. La formación de película húmeda de los sistemas de recubrimiento se controló con el medidor de película húmeda de laboratorio. Los sistemas de acabado se pulverizaron sobre paneles de sustrato de acero laminado en frío (Gardobond®OC). Antes de la pulverización, los paneles de prueba (sustratos) se limpiaron usando un paño de papel sumergido en xileno y a continuación usando un paño de papel sumergido en alcohol isopropílico. Después de la pulverización, las películas de recubrimiento líquido se secaron mediante evaporación a temperatura ambiente durante 15 minutos, seguido de un horneado de 30 minutos a 65 °C en el horno de laboratorio. El espesor total de la película seca de las muestras de prueba recubiertas estuvo en el intervalo de 65 a 75 micrómetros.

Investigación de propiedades mecánicas y resistencia química de los recubrimientos anteriores

- 20 La evaluación de las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los sistemas de recubrimiento experimentales se realizó usando los siguientes métodos y procedimientos de prueba: (i) Adhesión cruzada de acuerdo con la Norma DIN EN ISO 2409 2409 (la clasificación es la siguiente. Gt0: Los bordes cortados son completamente lisos, sin delaminación parcial; Gt1: En el punto de los cortes transversales no se ven fragmentos, el área de delaminación es de aproximadamente el 5 %; Gt2: El recubrimiento se delamina a lo largo de las líneas de corte y/o las secciones transversales, las áreas delaminadas son aproximadamente el 15 % de los cortes; Gt3: El recubrimiento se delamina parcial o totalmente a lo largo de las líneas de corte parcialmente en franjas completas, el área delaminada es aproximadamente el 35 %; Gt4: El recubrimiento se delamina en franjas completas y/o totalmente en segmentos, el área delaminada es aproximadamente el 35%); (ii) prueba de flexión de mandril cilíndrico de acuerdo con la Norma DIN EN ISO 6860; (iii) prueba de impacto directo e inverso de acuerdo con la Norma DIN EN ISO 6272; (iv) la prueba de resistencia química se realizó usando una solución 0,5 M de ácido sulfúrico. En la prueba, la película de recubrimiento experimental se sometió a un grabado de 30, 60 y 90 minutos con una solución de ácido sulfúrico (una gota) a 50 °C. Después de la exposición, la gota se eliminó, la superficie de prueba se aclaró con agua desmineralizada y se inspeccionó en busca de defectos. La puntuación de la prueba, otorgada como resultado del rendimiento, se clasificó de la siguiente manera: R10 - sin marcas de grabado visibles; R9 - marcas pequeñas, no se nota relieve con la yema del dedo; R8 - marcas, no nota relieve; R6 - marcas, manchas brillantes de color blanco mate (borrosas); R4 - deterioro inicial, manchas blancas, daños evidentes en el recubrimiento; R2 - levantamiento de ampollas; R0 - delaminación del recubrimiento. La puntuación final se calculó como un ΣR agregado obtenido a los 30, 60 y 90 min. Los resultados de la investigación de recubrimientos de prueba experimentales del Ejemplo comparativo III y el Ejemplo 8 se resumen en la Tabla 4 y la Figura 1.

40 Tabla 4. Propiedades mecánicas y resistencia química de sistemas de recubrimiento experimentales

	Ejemplo comparativo III	Ejemplo 8
Adhesión de trama cruzada	GT0	GT0
Resistencia al impacto directo (2KG, 2m)	fallida	OK
Resistencia al impacto invertida (2KG, 2m)	fallida	OK
Curvado sobre mandril	fallida	OK
Resistencia química 30 min	R6	R8
Resistencia química 60 min	R0	R6
Resistencia química 90 min	R0	R6
Clasificación total de resistencia química ΣR (en 30, 60 y 90 min)	$\Sigma R6$	$\Sigma R20$

Ejemplo comparativo IV y Ejemplos 9 y 10. Investigación de polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico en

un sistema de acabado de poliuretano bicomponente

Formulación de sistemas de recubrimiento de poliuretano

- 5 La formulación de diferentes sistemas de acabado de poliuretano se realizó de acuerdo con la receta general resumida en la Tabla 5. Para ello, las posiciones 1-4 se cargaron suavemente en el recipiente de mezcla de doble camisa equipado con un mezclador de dispersión de palas Cowles en agitación a 300 rpm. Después de la carga, la mezcla de pigmentos se dispersó a 1500 rpm durante 45 minutos. Durante el proceso de mezcla y dispersión, el recipiente de mezcla se enfrió a 35-55 °C. La dispersión de dióxido de titanio resultante se recogió en un recipiente de plástico de 1 litro (Parte A1). Las posiciones 5-12 se mezclaron suavemente en el recipiente de plástico con agitación a 300 rpm. Después de la carga, la mezcla se agitó adicionalmente a 300 rpm durante 30 minutos y el aglutinante de resina resultante (Parte A2) se recogió en un recipiente de plástico de 1 litro. La preparación de la parte de acabado de la formulación se realizó mezclando una dispersión de dióxido de titanio (Parte A1 de la formulación) con el aglutinante de resina (Parte A2 de la formulación). La capa superior blanca resultante se agitó durante 2 horas a 150-300 rpm, se recogió cuidadosamente y se almacenó hasta su uso posterior. Por separado de la capa superior blanca, las posiciones 13-15 se mezclaron en una atmósfera de nitrógeno mediante agitación en un matraz de vidrio de 3 bocas equipado con un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno. El reticulante de poliisocianato resultante (Parte B) se almacenó en una atmósfera de nitrógeno en un lugar oscuro y seco hasta su uso posterior.

20 Tabla 5. Formulación de diferentes sistemas de acabado de poliuretano bicomponente (en gramos)

	Componente	Ejemplo comparativo IV	Ejemplo 9	Ejemplo 10
PARTE A1				
Pos. 1	Disperbyk® 2155 Agente dispersante de BYK Chemie	25,0	25,0	25,0
Pos.2	Acetato de butilo	43,8	43,8	43,8
Pos.3	Xileno	25,0	25,0	25,0
Pos.4	Huntsman® R-KB-4 (Dióxido de titanio)	218,8	218,8	218,8
PARTE A2				
Pos.5	Desmophen® A365 (Resina de poliacrilato con funcionalidad hidroxilo)	302,1	272,1	242,1
Pos.6	Polidimetilsiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico AEAFP-1)	-	30	60
Pos.7	Acetato de butilglicol	78,1	78,1	78,1
Pos.8	Xileno	78,1	78,1	78,1
Pos.9	3-Etoxipropionato de etilo	26,0	26,0	26,0
Pos.10	Dowanol® PGDA	26,0	26,0	26,0
Pos.11	CoatOSil® 7001E	5,2	5,2	5,2
Pos.12	Tinuvin® 292	5,2	5,2	5,2
PARTE B				
Pos.13	Desmodur® N3900 ¹⁾	133,3	133,3	133,3
Pos.14	Acetato de butilglicol	25,0	25,0	25,0
Pos.15	3-Etoxipropionato de etilo	8,3	8,3	8,3

¹⁾ poliisocianato alifático

Preparación y aplicación de recubrimientos de poliuretano bicomponente

- 25 La preparación de los sistemas de recubrimiento de prueba se realizó mezclando las partes A1, A2 y B de las formulaciones (Tabla 5) durante 5 minutos con agitación con un agitador mecánico a 150-300 rpm. Después de la mezcla, los sistemas de pintura resultantes se transfirieron a la pistola pulverizadora neumática, convencional, manual, de alimentación por gravedad, equipada con una boquilla pulverizadora de 1,6 mm. La presión de pulverización se ajustó a 2,0-2,5 bar. La formación de película húmeda de los sistemas de recubrimiento se controló con el medidor de película húmeda de laboratorio. Los sistemas de acabado se pulverizaron sobre paneles de acero recubiertos con imprimación por electrodeposición catódica. Antes de la pulverización, los paneles del sustrato de prueba se limpiaron usando un paño de papel sumergido en alcohol isopropílico. Después de la pulverización, las películas de recubrimiento líquido se secaron mediante evaporación a temperatura ambiente durante 15 minutos, seguido de un horneado de 30 minutos a 65 °C en el horno de laboratorio. El espesor total de la película seca de las muestras de prueba recubiertas estuvo en el intervalo de 65 a 75 micrómetros.

35 Investigación de propiedades mecánicas y resistencia química de los recubrimientos de poliuretano

La evaluación de las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los sistemas de recubrimiento experimentales se

realizó usando los mismos métodos de prueba que en los Ejemplos 9 y 10. Los resultados de la investigación de los recubrimientos de prueba experimentales del Ejemplo comparativo IV y los Ejemplos 9 y 10 se resumen en Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades mecánicas y resistencia química de sistemas de recubrimiento experimentales

	Ejemplo comparativo IV	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Adhesión de trama cruzada	GT1-2	GT0	GT0
Resistencia al impacto directo (2KG, 2m)	OK	OK	OK
Resistencia al impacto invertida (2KG, 2m)	OK	OK	OK
Resistencia química 30 min	R8	R9	R10
Resistencia química 60 min	R0	R4	R8
Resistencia química 90 min	R0	R0	R4
Clasificación total de resistencia química	Σ R8	Σ R13	Σ R22

5

Ejemplos 11 y 12. Investigación de compatibilidad

Se investigó la compatibilidad de los polisiloxanos modificados con éster de ácido aspártico con un aglutinante transparente a base de poliacrílico mezclando los polisiloxanos modificados con éster de ácido aspártico del Ejemplo 1 (AEAFP-1) (véanse las mezclas del Ejemplo 11 a continuación) o mezclando el Ejemplo 3 (AEAFP-4) (véanse las mezclas del Ejemplo 12 a continuación) con aglutinante transparente poliacrílico, Parte A2, del Ejemplo comparativo IV. La compatibilidad de los componentes se evaluó visualmente. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 7

10

15

Tabla 7. Compatibilidad de los polisiloxanos modificados con éster de ácido aspártico con un aglutinante transparente poliacrílico

Carga en partes en peso			Observación
aglutinante transparente poliacrílico Parte A2, del Ejemplo comparativo IV	Ejemplo 11. Cantidades de polidimetilsiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico AEAFP-1 añadidas a la Parte A2	Ejemplo 12. Cantidades de poli(co-dimetil-difenil)siloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico AEAFP-4 añadido a la Parte A2	
10	-	-	solución transparente
10	10	-	solución lechosa
30	10	-	solución lechosa
35	5	-	solución transparente
10	-	10	solución lechosa
30	-	10	solución transparente
35	-	5	solución transparente

Los resultados experimentales de los Ejemplos 8, 9 y 10 demuestran que la introducción de polisiloxanos modificados con éster de ácido aspártico en sistemas de recubrimiento a base de poliurea (véase el Ej. 8) o poliuretano (véanse los Ej. 9 y 10) puede mejorar la flexibilidad, la resistencia al impacto y la resistencia química del acabado del recubrimiento. Además, los resultados experimentales de los Ejemplos 11 y 12 demuestran que los polisiloxanos modificados con éster de ácido aspártico AEAFP-4 que contienen grupos fenilsiloxano proporcionan una mejor compatibilidad con los sistemas de recubrimiento a base de poliacrílico. (Las soluciones transparentes se obtienen más a menudo para las mezclas).

20

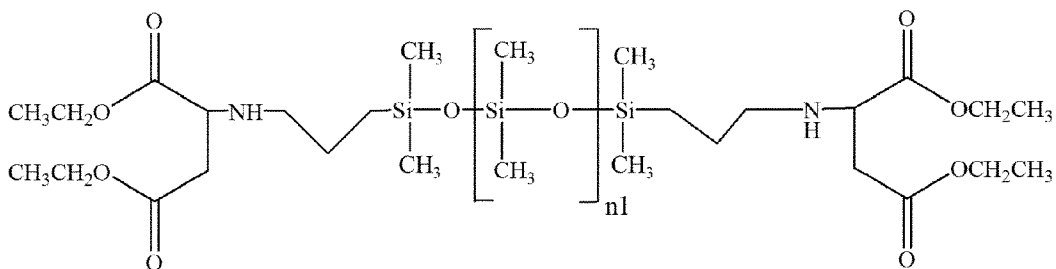
25

Ejemplo comparativo V. Síntesis de polisiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico no hidrolizable (AEAFP-13)

Se cargó polisiloxano con funcionalidad amino como el polisiloxano terminado en bisaminopropilo de Momentive Performance Materials Inc. (Número CAS: 106214-84-0) (1000 gramos correspondientes a 2,12 moles de grupos amino) en un matraz de cuatro bocas de 2000 ml, equipado con un agitador, un condensador, un termómetro y un embudo de adición por goteo. Se añadió gota a gota maleato de dietilo (376 gramos, 2,12 moles) desde el embudo de adición por goteo al polisiloxano con funcionalidad amino durante un período de 4 horas manteniendo la temperatura de reacción a 20-30 °C. Posteriormente, la temperatura del matraz se aumentó a 80 °C y la mezcla de reacción se

30

mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se usó en experimentos adicionales sin purificación adicional. La siguiente estructura del producto (AEAFP-13) se confirmó mediante los análisis de RMN de ¹H y ²⁹Si.



5

en donde n1 es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

Prueba de reactividad para formar una película reticulada

10

Para comparar la reactividad de los polisiloxanos de éster de ácido aspártico para formar películas reticuladas, los polisiloxanos de éster aspártico del Ejemplo 2 (AEAFP-2) de la invención y el Ejemplo comparativo V (AEAFP-13) se mezclaron por separado con catalizador de dilaurato de dibutilestaño al 1,0 % en peso, se vertieron en una placa de Petri y se curaron en el horno de convección de laboratorio durante 12 h a 60 °C. Los resultados después del curado se resumen en la Tabla 8.

15

Tabla 8. Reactividad de diversos polisiloxanos de éster de ácido aspártico para formar películas reticuladas

	viscosidad inicial (mPa.s)	viscosidad después de la prueba (mPa.s)
AEAFP-2 (de acuerdo con la invención)	26,4	formación de gel sólido transparente
AEAFP-13 (comparativo)	14,7	38,4

20 Los resultados de la prueba experimental demuestran que, a diferencia del polisiloxano de éster de ácido aspártico AEAFP-13 que contiene grupos funcionales metil-Si (≡Si-CH₃), el polisiloxano de éster de ácido aspártico AEAFP-2, que contiene grupos funcionales alcoxi hidrolizables (≡Si-OC₂H₅), proporciona una reactividad autorreticulante significativamente mayor de la composición polimérica de polisiloxano.

25 Ejemplo 13 y Ejemplo comparativo VI. Investigación de polisiloxanos con funcionalidad éster de ácido aspártico en sistemas de recubrimiento de imprimación de poliurea bicomponente.

Formulación de sistemas de recubrimiento de poliurea

30 La formulación de diferentes sistemas de imprimación de poliurea se realizó de acuerdo con la receta general resumida en la Tabla 9. Para ello, las posiciones 1-14 se cargaron suavemente en el recipiente de mezcla de doble camisa equipado con un mezclador de dispersión de palas Cowles en agitación a 300 rpm. Después de la carga, la mezcla se dispersó a 1500 rpm durante 45 minutos seguida de molienda durante 45 minutos con el molino de perlas de laboratorio. Durante los procesos de mezcla, dispersión y molienda, el recipiente de mezcla se enfrió a 35-55 °C. El sistema de recubrimiento líquido resultante (Parte A) se filtró cuidadosamente, se recogió y se almacenó hasta su uso posterior. Por separado del sistema de recubrimiento de imprimación, las posiciones 15-17 se mezclaron en una atmósfera de nitrógeno mediante agitación en un matraz de vidrio de 3 bocas equipado con un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno. El reticulante de polisocianato resultante (Parte B) se almacenó en una atmósfera de nitrógeno en un lugar oscuro y seco hasta su uso posterior.

40

Tabla 9. Formulación de sistemas de imprimación de poliurea bicomponente (en gramos)

Pos.	Componentes	Control	Ejemplo 13: Imprimación de poliurea 2K modificada con AEAFP-2	Ejemplo comparativo VI: Imprimación de poliurea 2K modificada con AEAFP-13
	PARTE A			
Pos. 1	Desmophene® NH 1520 ²⁾	262,04	260,12	260,12
Pos.2	Acetato de butilo	18,68	18,54	18,54
Pos.3	Acetato de butilglicol	18,68	18,54	18,54

(continuación)

Pos.	Componentes	Control	Ejemplo 13: Imprimación de poliurea 2K modificada con AEAFP-2	Ejemplo comparativo VI: Imprimación de poliurea 2K modificada con AEAFP-13
Pos.4	Xileno	18,68	18,54	18,54
Pos.5	CoatOSi® 7001 (copolímero de bloque de polisiloxano-poliéter)	0,22	0,22	0,22
Pos.6	Huntsman® R-KB-4 (Dióxido de titanio)	91,71	91,04	91,04
Pos.7	Heucodur Schwarz 9-100 (Cromito de cobre)	17,47	17,34	17,34
Pos.8	Heucophos® CAPP (Fosfato de calcio)	18,68	18,54	18,54
Pos.9	Blanc fixe® F (BaSO ₄)	139,75	138,73	138,73
Pos.10	Finntalc® M15 (Talco)	74,70	74,16	74,16
Pos.11	Tremin® 283-100 EST (Wollastonita)	46,69	46,35	46,35
Pos.12	Óxido de hierro micáceo	28,01	27,81	27,81
Pos.13	Polidimetilsiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (AEAFP-2)		7,30	
Pos.14	Polidimetilsiloxano con funcionalidad éster de ácido aspártico (AEAFP-13)			7,30
	PARTE B			
Pos.15	Desmodur® 3390	211,76	210,22	210,22
Pos.16	Acetato de butilglicol	39,71	39,42	39,42
Pos.17	Propionato de etil-3-etoxi	13,24	13,14	13,14

²⁾resina poliaspártica de Covestro

Preparación y aplicación de sistemas de imprimación de poliurea bicomponente

- 5 La preparación de los sistemas de recubrimiento de prueba se realizó mezclando las partes A y B de las formulaciones (Tabla 9) durante 5 minutos con agitación con un agitador mecánico a 150-300 rpm. Después de la mezcla, los sistemas de pintura resultantes se transfirieron a la pistola pulverizadora neumática, convencional, manual, de alimentación por gravedad, equipada con una boquilla pulverizadora de 1,6 mm. La presión de pulverización se ajustó a 2,0-2,5 bar. La formación de película húmeda de los sistemas de recubrimiento se controló con el medidor de película húmeda de laboratorio. Los sistemas de acabado se pulverizaron sobre paneles de sustrato galvanizados en caliente.
- 10 Antes de la pulverización, los paneles de prueba (sustratos) se limpiaron usando un paño de papel sumergido en xileno y a continuación usando un paño de papel sumergido en alcohol isopropílico. Después de la pulverización, las películas de recubrimiento líquido se secaron durante 48 h a temperatura ambiente. El espesor total de la película seca de las muestras de prueba recubiertas estuvo en el intervalo de 35 a 45 micrómetros.
- 15 Investigación de la resistencia a la corrosión de sistemas de imprimación de poliurea bicomponente
- La evaluación de la resistencia a la corrosión de los sistemas de recubrimiento experimentales se realizó usando el procedimiento de pulverización de sal neutra de acuerdo con la Norma de la prueba DIN EN ISO 9227. Se evaluó la fluencia de corrosión en los paneles de prueba en el trazado después de 480 horas de exposición a la niebla salina en el gabinete de niebla salina. Los resultados de la investigación con niebla salina neutra se resumen en la Tabla 10.
- 20

Tabla 10. Resultados de la investigación de la resistencia a la corrosión de diversas formulaciones de imprimación de poliurea modificadas con éster de ácido aspártico y polisiloxanos

	Flujo máximo de corrosión en el trazado
Poliurea de control 2K	>10 mm, delaminación de la película

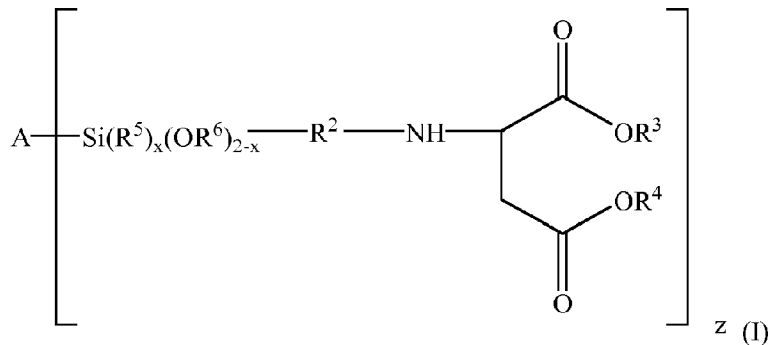
(continuación)

	Flujo máximo de corrosión en el trazado
Ejemplo comparativo VI, Imprimación de poliurea 2K modificada con AEAFP-13	>10 mm, delaminación de la película
Ejemplo 13, Imprimación de poliurea 2K modificada con AEAFP-2	<5

5 Los resultados del experimento de prueba demuestran que, a diferencia de la imprimación de control de poliurea 2K y la imprimación de poliurea 2K modificada con polisiloxano de éster de ácido aspártico AEAFP-13 (no perteneciente a la invención) que contiene grupos funcionales metilo ($=\text{Si}-\text{CH}_3$), la imprimación de poliurea 2K modificada con polisiloxano de éster de ácido aspártico AEAFP-2 (de acuerdo con la invención), que contiene grupos funcionales alcoxi hidrolizables ($\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$), proporciona propiedades anticorrosivas significativamente mejores después de la exposición a la prueba de niebla salina neutra.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



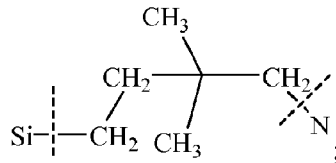
5

en donde

10 A es oxígeno (-O-) o un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, en donde R^1 es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si a través de un átomo de oxígeno, con las condiciones de que (i) si A es oxígeno (-O-), entonces z sea 2, y (ii) si A es un residuo de poliorganosiloxanilo, entonces el residuo de poliorganosiloxanilo contenga al menos dos grupos siloxi que pueden unirse al átomo de silicio;

15 cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquileo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquileo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arileno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquileo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenileno que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno, y más preferentemente un grupo alquileo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, tal como 2,2-dimetilbutileno unido, en particular, a los átomos de Si y N como se muestra esquemáticamente a continuación:

20



25 cada R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

30 cada R^5 y R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

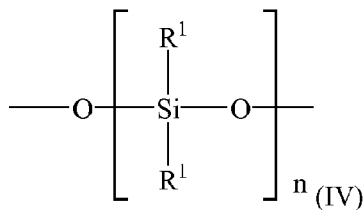
x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2.

2. Un compuesto de la reivindicación 1, en donde A es un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende de 1 a 2000, preferentemente de 2 a 2000 unidades siloxi.

35

3. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde A es un residuo de poliorganosiloxanilo lineal o ramificado, preferentemente A es un grupo de fórmula (IV):



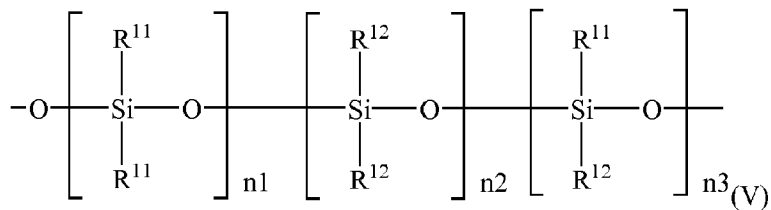
40

en donde

el subíndice n es un número entero en el intervalo de 0 a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, aún más preferentemente de 0 a 100, aún más preferentemente de 0 a 50, aún más preferentemente de 1 a 100, aún más preferentemente de 1 a 50; y

R¹ es independientemente grupos orgánicos, preferentemente seleccionados de grupos alifáticos o aromáticos, más preferentemente seleccionados de un n-alquilo, iso-alquilo o alquilo terciario que tienen hasta 30 átomos de carbono, un alcoialquilo que tiene hasta 30 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, un arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un alquilarilo que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, cuyos grupos pueden estar sustituidos además por uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o flúor, o polialquilen (C₂-C₄) éteres con hasta 500 unidades alquilenoxi, estando los grupos R¹ libres de insaturación alifática, preferentemente R¹ es un radical hidrocarburo monovalente, incluyendo radicales alquilo, tales como CH₃, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, C₈H₁₇- y C₁₀H₂₁-, radicales cicloalifáticos, incluyendo ciclohexiletilo, radicales arilo, incluyendo fenilo, tolilo, xililo, radicales aralquilo, incluyendo bencilo y 2-feniletilo, los radicales halohidrocarburo monovalentes tienen la fórmula C_mF_{2m+1}CH₂CH₂-, en donde m tiene un valor de 1 a 10, incluyendo CF₃CH₂CH₂-, C₄F₉CH₂CH₂-, C₆F₁₃CH₂CH₂-, o radicales halohidrocarburo sustituidos por un oxígeno, incluyendo C₂F₅-O(CF₂-CF₂-O)₁₋₁₀CF₂-, F[CF(CF₃)-CF₂-O]₁₋₅-(CF₂)₀₋₂-, C₃F₇-OCF(CF₃)- y C₃F₇-OCF(CF₃)-CF₂-OCF(CF₃)-, mucho más preferentemente R¹ es un metilo o fenilo.

4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde A es un residuo de polisiloxano que tiene la fórmula (V):



en la que las unidades están dispuestas en bloques o aleatoriamente y en cualquier orden, y en donde R¹¹ es un grupo alifático monovalente, preferentemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metilo;

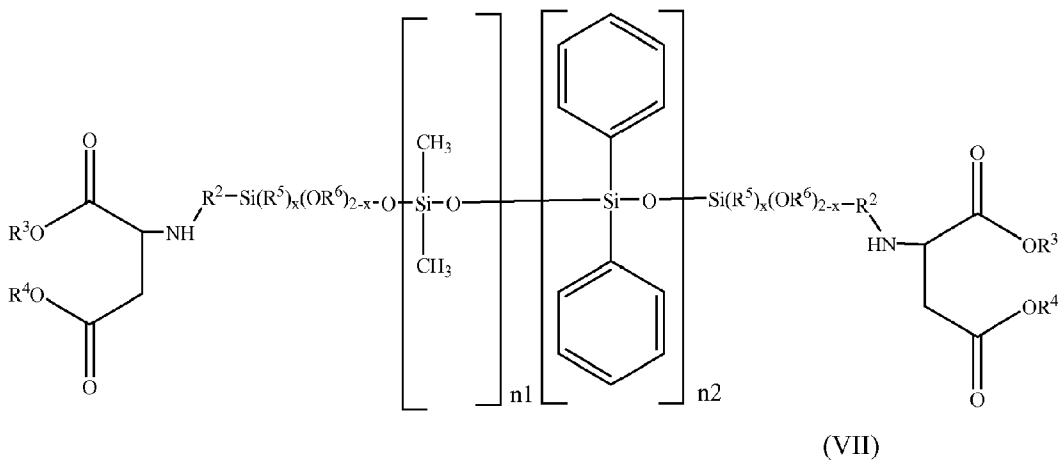
R¹² es un grupo aromático monovalente, preferentemente un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, más preferentemente fenilo;

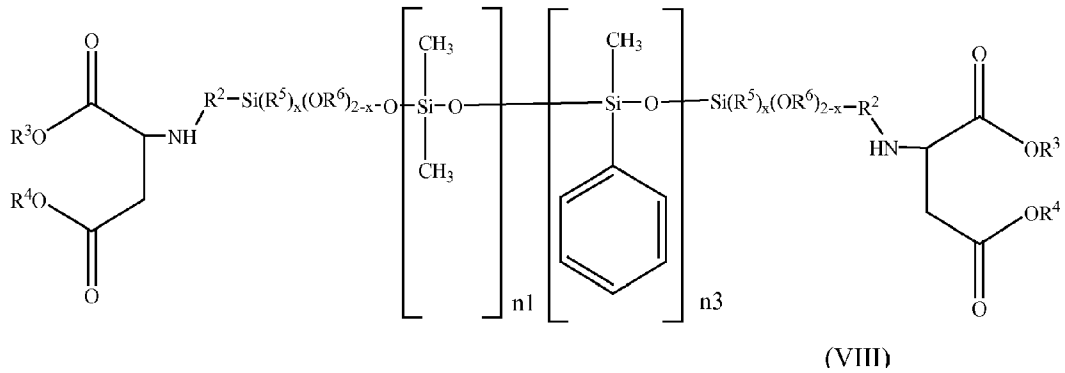
los subíndices n₁, n₂ y n₃ son números enteros que varían independientemente de n₁ = 0 a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, y aún más preferentemente de 2 a 50;

n₂ = 0 a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, y aún más preferentemente de 0 a 50; y

n₃ = 0 a 2000, preferentemente de 1 a 2000, más preferentemente de 2 a 2000, y aún más preferentemente de 0 a 50; con la condición de que n₁ + n₂ + n₃ = n, donde n es de 1 a 2000.

5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas (VII) y (VIII):

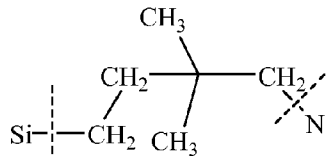




en donde

- 5 R² es independientemente un grupo alquileo de cadena lineal divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquileo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilpropileno y 2,2-dimetilbutileno, y más preferentemente un grupo alquileo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, tal como 2,2-dimetilbutileno;
- 10 R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo o etilo, y mucho más preferentemente etilo; y R⁵ y R⁶ son independientemente un grupo alquilo y más preferentemente metilo o etilo, n₁ es de 1 a 1000, n₂ es de 1 a 1000 y n₃ es de 1 a 1000, preferentemente n₁ es de 2 a 100, n₂ es de 2 a 100, y n₃ es de 2 a 100, con la condición de que n₁ + n₂ = n, y n₁ + n₃ = n, donde n es de 2 a 2000, y en donde los grupos dimetilsiloxi, difenilsiloxi y metilfenilsiloxi se pueden disponer en cualquier orden.

6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R² es 2,2-dimetilbutileno unido, en particular, a los átomos de Si y N como se muestra esquemáticamente a continuación:



7. Uso de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de composiciones reticulables, que comprende preferentemente poliisocianatos.

8. Composición curable que comprende al menos un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende preferentemente:

- A) al menos un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
 B) al menos un poliisocianato, y
 C) opcionalmente uno o más compuestos reactivos con isocianato diferentes del componente A, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en polioles, politioles y poliaminas, preferentemente polioles y poliaminas.

9. Composiciones curadas obtenidas curando la composición curable de acuerdo con la reivindicación 8.

10. Uso de la composición curable de acuerdo con la reivindicación 8 para la fabricación de pinturas, recubrimientos, adhesivos, espumas, encapsulantes, incluyendo resinas de poliuretano para colada al vacío, resinas de poliuretano de colada rápida, resinas de colada de PU que curan elastómeros, compuestos de encapsulado eléctrico, compuestos para moldear bordes; artículos de poliuretano, incluyendo colchones, suelas de zapatos, juntas, mangueras, suelos, materiales aislantes, pinturas, adhesivos, selladores, esquís, asientos de automóviles, pistas de atletismo en estadios, paneles de instrumentos, compuestos de colada, condones sin látex y suelos de colada.

11. Artículos que comprenden las composiciones curadas de acuerdo con la reivindicación 9.

12. Una composición de recubrimiento que comprende al menos un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

13. Un recubrimiento obtenido curando las composiciones curables de acuerdo con la reivindicación 8.

14. Artículos compuestos, que comprende al menos un sustrato que tiene sobre al menos una parte de la superficie del mismo una composición curada de acuerdo con la reivindicación 9 o un recubrimiento de la reivindicación 13, en

donde el sustrato se selecciona preferentemente del grupo, que consiste en metal, plástico, hormigón y madera.

15. Un proceso para la fabricación de los compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, dicho proceso seleccionado del grupo que consiste en los procesos (A) a (D), en donde:

5

El proceso (A) comprende

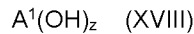
(a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XVII):

10

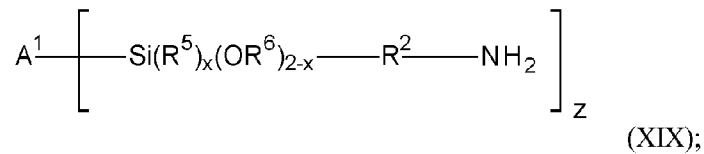


con un compuesto de fórmula (XVIII):

15

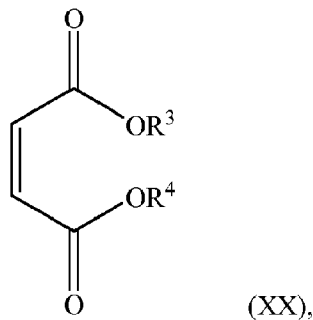


para obtener un compuesto intermedio de fórmula (XIX):



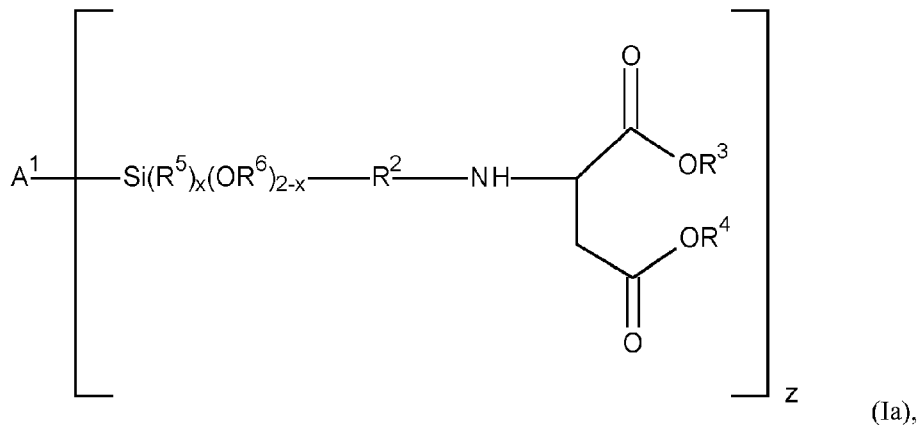
20

y
(b) hacer reaccionar el compuesto intermedio de la etapa (a) con un compuesto de fórmula (XX):



25

para obtener el polisiloxano con funcionalidad éster aspártico de fórmula (Ia):



30

en donde

35

A¹ es un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en R¹₃SiO_{1/2}, R¹₂SiO_{2/2}, R¹SiO_{3/2} y SiO_{4/2} y R¹ es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si mediante un átomo de oxígeno, y el residuo de poliorganosiloxanilo A¹ contiene al menos dos grupos siloxi que pueden unirse al átomo de silicio; cada R² se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un

grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

5 cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

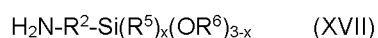
10 cada R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

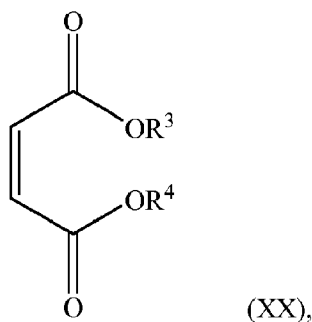
z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2,

el proceso (B) comprende:

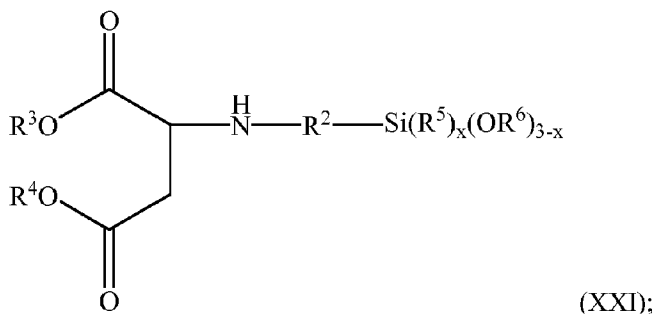
15 (a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XVII):



20 con un compuesto de fórmula (XX):

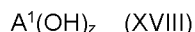


25 para obtener un compuesto intermedio de fórmula (XXI):

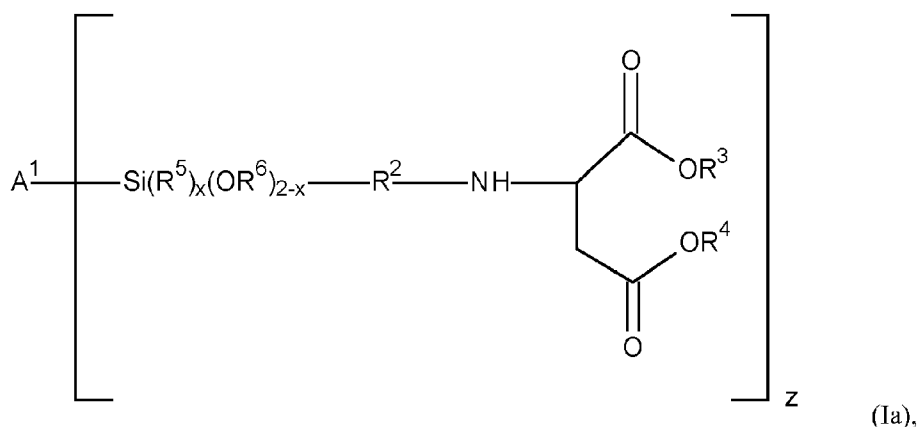


y

30 (b) hacer reaccionar el compuesto intermedio de fórmula (XXI) de la etapa (a), con un compuesto de fórmula (XVIII):



35 para obtener el polisiloxano con funcionalidad éster aspártico de fórmula (Ia):



en donde A¹ es un residuo de poliorganosiloxanilo que comprende al menos una unidad siloxi seleccionada del grupo que consiste en R¹₃SiO_{1/2}, R¹₂SiO_{2/2}, R¹SiO_{3/2} y SiO_{4/2} y R¹ es un grupo orgánico y el residuo de poliorganosiloxanilo está unido a Si mediante un átomo de oxígeno, y el residuo de poliorganosiloxanilo A¹ contiene al menos dos grupos siloxi que pueden unirse al átomo de silicio;

cada R² se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

cada R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

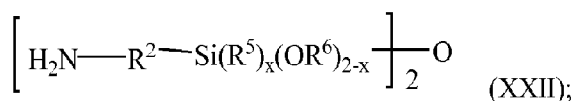
z es independientemente un número entero de 2 a 8, preferentemente 2, 3 o 4, y más preferentemente 2,

El proceso (C) comprende

(a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XVII):

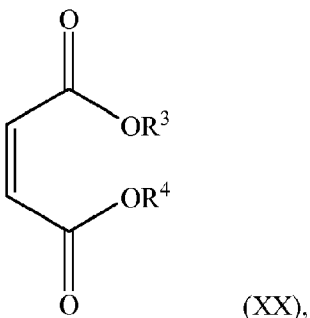


con agua para obtener un compuesto intermedio de fórmula (XXII):

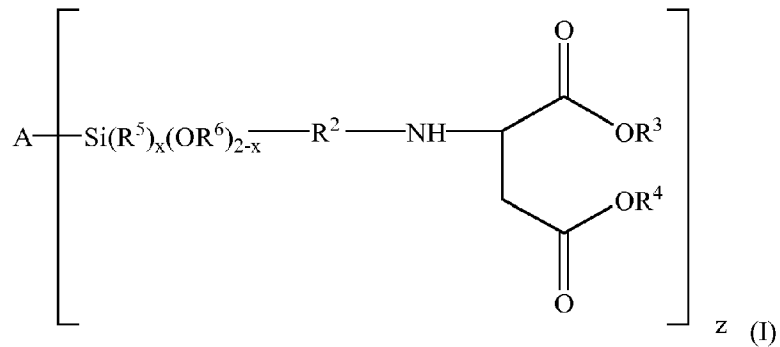


y

(b) hacer reaccionar el compuesto intermedio de fórmula (XXII) en la etapa (b) con un compuesto de fórmula (XX):



para obtener un compuesto de fórmula (I):

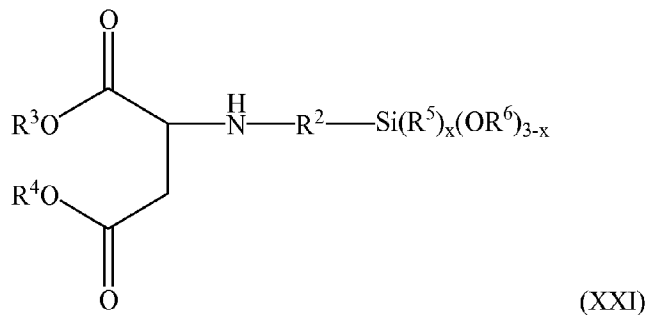


en donde

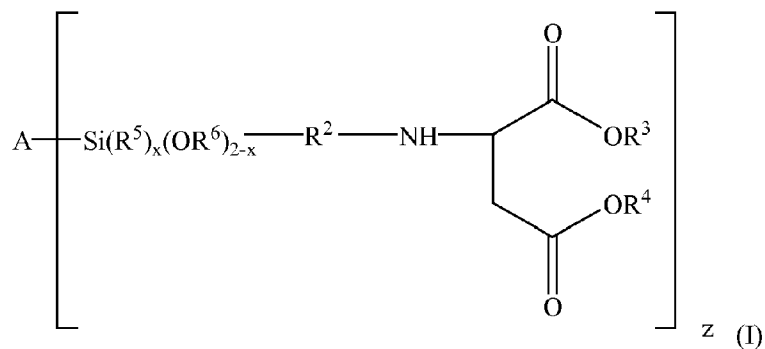
- 5 A es oxígeno;
 cada R² se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que
 tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un
 grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de
 10 carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10
 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más
 preferentemente 2,2-dimetilbutileno;
 cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal
 de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono
 15 y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;
 cada R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal
 de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono
 y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;
 x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y
 20 z es 2, y

El proceso (D) comprende

- 25 (a) hacer reaccionar un compuesto de silano de fórmula (XXI):



con agua para obtener un compuesto de fórmula (I):



en donde

A es oxígeno;

5 cada R² se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono y un grupo arenilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, preferentemente metileno, propileno, 2-metilbutileno y 2,2-dimetilbutileno y más preferentemente 2,2-dimetilbutileno;

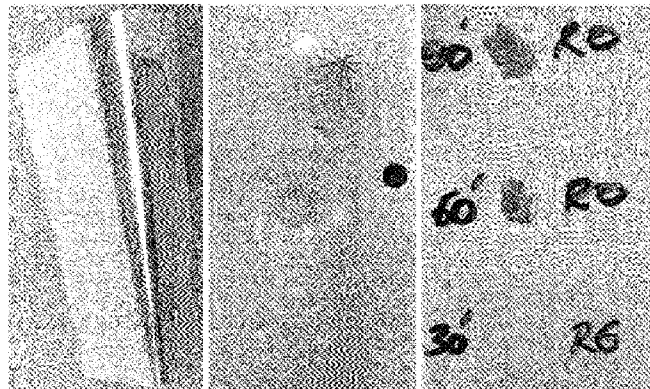
10 cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

15 cada R⁵ y R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo de cadena lineal de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

x es independientemente un número entero 0 o 1, preferentemente x es 0; y

z es 2.

Ejemplo comparativo III:



Ejemplo 8:

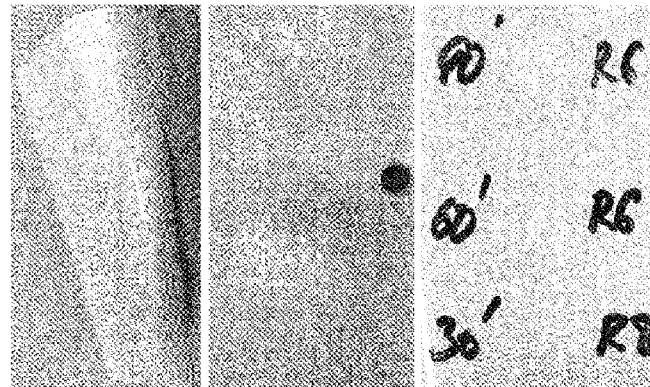


Figura 1: Propiedades mecánicas y resistencia química de los sistemas de recubrimiento experimentales