



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 435**

51 Int. Cl.:
C08G 77/14 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03747439 .2**
96 Fecha de presentación : **30.04.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1504051**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

54 Título: **Polisiloxanos organofuncionales.**

30 Prioridad: **03.05.2002 EP 02447082**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2011

73 Titular/es: **SIGMAKALON SERVICES B.V.**
Amsterdamseweg 14
1422 AD Uithoorn, NL

72 Inventor/es: **Gerritsen, Roy;**
Mill, Sibel;
Gillard, Michel y
De Vries, Gerard

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 366 435 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 organofuncionales

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a nuevos polisiloxanos organofuncionales útiles como resinas. Esta invención se refiere también al uso de estos polisiloxanos organofuncionales en composiciones basadas en resinas útiles para recubrimientos protectores y similares, que tienen propiedades de flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia a la compresión, resistencia química y mecánica mejoradas. Además, esta invención también se refiere a composiciones que comprenden dichos polisiloxanos organofuncionales y a procedimientos de preparación de las mismas.

10 **Antecedentes**

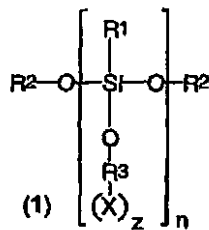
Los polisiloxanos son conocidos por ofrecer propiedades interesantes como resinas y recubrimientos. Los verdaderos avances en el estado de la técnica para los recubrimientos protectores requieren mejoras sustanciales en la exposición a la intemperie (principalmente resistencia ultravioleta), resistencia al calor, resistencia química y control de la corrosión. La química del polisiloxano ofrece el potencial para proporcionar muchos de estos avances. El polisiloxano se define como un polímero que consiste en átomos de silicio-oxígeno repetidos en el esqueleto que imparte varias ventajas sobre los aglutinantes de polímeros basados en carbono usados previamente; siendo una de estas ventajas una resistencia química y térmica potenciada debido al enlace silicio-oxígeno. La unión de polímero de polisiloxano también es transparente a la luz ultravioleta haciéndola resistente a la degradación ultravioleta. Finalmente, el polisiloxano no es combustible y es resistente a una amplia variedad de productos químicos y disolventes, incluyendo ácidos.

Se han descrito polisiloxanos funcionales. La patente de los Estados Unidos N°. 4.413.104 de Wacker describe un procedimiento para preparar polisiloxanos organofuncionales tales como polisiloxanos aminofuncionales y copolímeros de los mismos. Estos polisiloxanos organofuncionales poseen un enlace SiC entre el esqueleto polimérico de polisiloxano y el brazo de unión funcional. El documento WO 01/09261 describe composiciones de recubrimiento que comprenden como componente polisiloxanos funcionales que comprenden grupos funcionales reactivos.

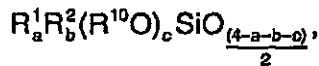
Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos polisiloxanos organofuncionales, que se puedan preparar con un procedimiento sencillo. Es otro objeto introducir grupos funcionales en un esqueleto de polisiloxanos, que sean reactivos con radicales amina. Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar nuevas composiciones de recubrimiento que comprendan dichos polisiloxanos organofuncionales con una mejora en el desarrollo de la dureza sin afectar la resistencia química, mecánica ni por exposición a la intemperie.

Sumario de la invención

En un primer aspecto de la presente invención, se describen polisiloxanos organofuncionales novedosos de fórmula (1), en la que cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales alquilo y arilo, cada R² se selecciona independientemente del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquilo y arilo, n se selecciona de modo que el peso molecular del polisiloxano organofuncional esté en el intervalo de desde 400 hasta 10.000, R³ es un radical bivalente o -O-R⁹-(X)_z es hidroxilo o alcoxi, z es 1, 2 ó 3 y X es un grupo funcional reactivo para reaccionar con radicales amina y en la que del 0 al 90 % de -O-R³-(X)_z es hidroxilo o alcoxi. Dicho polisiloxano organofuncional posee un enlace Si-O-C entre el esqueleto polimérico y el grupo funcional.



40 Según una realización, el polisiloxano organofuncional de fórmula (1) tiene preferentemente la siguiente fórmula estequiométrica



en la que cada R¹⁰ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, o -R³-(X)_z, y R¹, R², R³, X y z tienen el mismo significado que se define anteriormente, a y b son cada uno un número real desde 0,0 hasta 2,0, más en

particular desde 0,1 hasta 2,0, c es un número real desde 0,1 hasta 1,0, b/a varía desde 0,2-2,0 y a+b+c es menor que 4, y en la que del 0 al 90% de -O-R¹⁰ es hidroxilo o alcoxi.

Más en particular, la presente invención se refiere a un polisiloxano organofuncional en el que el grupo funcional reactivo X para reaccionar con radicales amina se selecciona del grupo que comprende éster insaturado, imidilo, ftalimidilo, ciclocarbonato, acetilalcanoato, acetilalquilamida, epoxi, anhídrido cíclico, carbamato, isocianato, vinilo, oxetano.

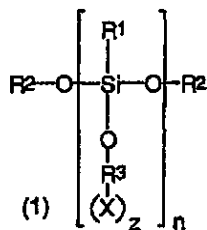
En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polisiloxano organofuncional de fórmula (1). La presente invención se refiere además al uso de dicho polisiloxano organofuncional como resinas y en un recubrimiento.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona nuevas composiciones de recubrimiento que comprenden dicho polisiloxano organofuncional de fórmula (1) y a un procedimiento de preparación de las mismas. Dichos recubrimientos muestran una mejora en el desarrollo de la dureza.

La presente invención proporciona además procedimientos que tienen la ventaja de ser una síntesis en una etapa simple de dicho polisiloxano organofuncional a partir de polisiloxano disponible. La presente invención también permite la introducción de una gran variedad en la estructura y en la concentración de los grupos funcionales en polisiloxano, lo que hace a dicho polisiloxano organofuncional reactivo frente a endurecedores amino convencionales.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a polisiloxanos organofuncionales de fórmula (1), en la que cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales alquilo y arilo, cada R² se selecciona independientemente del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquilo y arilo, n se selecciona de modo que el peso molecular del polisiloxano organofuncional esté en el intervalo de desde 400 hasta 10.000, R³ es un radical bivalente -O-R³-(X)_z es hidroxilo o alcoxi, z es 1, 2 ó 3 y X es un grupo funcional reactivo para reaccionar con radicales amina y en la que del 0 al 90 % de -O-R³-(X)_z es hidroxilo o alcoxi.



Se debe entender que la fórmula (1) es sólo ilustrativa, y que el polisiloxano organofuncional según la invención puede contener desde el 0 hasta el 90% de radicales alcoxi o hidroxilo.

Como se usa en el presente documento, el término "independientemente seleccionado" indica que cada radical R descrito de este modo, puede ser idéntico o diferente, por ejemplo, cada R¹ en el compuesto de fórmula (1) puede ser diferente para cada valor de n.

Como se usa en el presente documento "un número real" se refiere a un número, que es positivo e incluye números enteros y fracciones de números enteros o de cualquier número racional o irracional. Por ejemplo, a es un número real de desde 0,0 hasta 2,0, significa que a podrá asumir cualquier valor dentro del intervalo de desde 0,0 hasta 2,0.

El término "alqueno", solo o en combinación, define radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que contienen de desde 2 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, preferentemente de desde 2 hasta 8 átomos de carbono, más preferentemente 2-6 átomos de carbono que contienen al menos un doble enlace tales como, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo y similares.

El término "alqueno", solo o en combinación, define radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada bivalentes que contienen de desde 2 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, preferentemente de desde 2 hasta 8 átomos de carbono, más preferentemente 2-6 átomos de carbono que contienen al menos un doble enlace tales como, por ejemplo, etenileno, propenileno, butenileno, pentenileno, hexenileno y similares.

El término "alcoxi" o "alquilo", solo o en combinación, significa radical alquil éter en el que el término alquilo es como se define anteriormente. Ejemplos de radicales alquil éter adecuados incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, hexanoxi y similares.

El término "alquilo", solo o en combinación, significa radicales de hidrocarburo saturados de cadena lineal o ramificada que contienen de desde 1 hasta 10 átomos de carbono, preferentemente de desde 1 a 8 átomos de carbono, más

preferentemente 1-6 átomos de carbono. Ejemplos de tales radicales incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, pentilo, iso-amilo, hexilo, 3-metilpentilo, octilo y similares.

5 El término "alquileo", solo o en combinación, define radicales de hidrocarburo saturados de cadena lineal o ramificada bivalentes que contienen de desde 1 hasta 10 átomos de carbono, preferentemente de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, más preferentemente 1-6 átomos de carbono tales como, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno y similares.

10 El término "alquinilo", solo o en combinación, define radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que tienen de desde 2 hasta 10 átomos de carbono que contienen al menos un triple enlace, más preferentemente de desde 2 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alquinilo incluyen etinilo, propinilo, (propargilo), butano, pentinilo, hexinilo y similares.

El término "aminoalquileo" significa un radical alquilenamina bivalente, en el que el término "alquileo" se define como anteriormente. Ejemplos de radicales aminoalquileo incluyen aminometileno (-CH₂NH-), aminoetileno (-CH₂CH₂NH-), aminopropileno, aminoisopropileno, aminobutileno, aminoisobutileno, aminohexileno y similares.

15 El término "aralquilo" solo o en combinación, significa un alquilo como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno de alquilo se reemplaza con un arilo, como se define en el presente documento. Ejemplos de radicales aralquilo incluyen, bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

El término "aralquileo" como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo de la fórmula alquileo-arileno en el que alquileo es como se define anteriormente. Ejemplos de radicales aralquileo incluyen bencileno, fenetileno y similares.

20 El término "arilo" solo o en combinación, pretende incluir fenilo y naftilo, que ambos pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más sustituyentes independientemente seleccionados de alquilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, amino, nitro, ciano, haloalquilo, carboxi, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, heterociclo, amido, aminocarbonilo
25 opcionalmente mono o disustituido, metiltio, metilsulfonilo, y fenilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, alquiloxi, halógeno, hidroxilo, amino opcionalmente mono o disustituido, nitro, ciano, haloalquilo, carboxilo, alcoxycarbonilo, cicloalquilo, heterociclo, aminocarbonilo opcionalmente mono o
30 disustituido, metiltio y metilsulfonilo; donde los sustituyentes opcionales en cualquier función amino se seleccionan independientemente de alquilo, alquiloxi, heterociclo, heterocicloalquilo, heterociclooxi, heterociclooxialquilo, fenilo, feniloxi, feniloxialquilo, fenilalquilo, alquiloxycarbonilamino, amino y aminoalquilo donde cada uno de los grupos amino puede estar opcionalmente monosustituido o si es posible disustituido con alquilo. Ejemplos de arilo incluyen fenilo, p-tolilo, 4-metoxifenilo, 4-(terc-butoxi)fenilo, 3-metil-4-metoxifenilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-nitrofenilo, 3-aminofenilo, 3-acetamidofenilo, 4-acetamidofenilo, 2-metil-3-acetamidofenilo, 2-metil-3-aminofenilo, 3-metil-4-aminofenilo, 2-amino-3-metilfenilo, 2,4-dimetil-3-aminofenilo, 4-hidroxifenilo, 3-metil-4-hidroxifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 3-amino-1-naftilo, 2-metil-3-amino-1-naftilo, 6-amino-2-naftilo, 4,6-dimetoxi-2-naftilo y similares.

35 El término "arileno" como se usa en el presente documento, incluye un radical orgánico bivalente derivado de un hidrocarburo aromático por la eliminación de dos hidrógenos, tal como fenileno.

40 El término "cicloalquilo" solo o en combinación, significa un radical alquilo monocíclico, bicíclico o policíclico saturado o parcialmente saturado en el que cada resto cíclico contiene de desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, más preferentemente de desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 7 átomos de carbono. Ejemplos de radicales cicloalquilo monocíclicos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclodecilo y similares. Ejemplos de radicales cicloalquilo policíclicos incluyen decahidronaftilo, biciclo[5.4.0]undecilo, adamantilo, y similares.

45 El término "cicloalquilalquilo" significa un radical alquilo como se define en el presente documento, en el que al menos un átomo de hidrógeno en el radical alquilo se reemplaza con un radical cicloalquilo, como se define en el presente documento. Ejemplos de tales radicales cicloalquilalquilo incluyen ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, 1-ciclopentiletilo, 1-ciclohexiletilo, 2-ciclopentiletilo, 2-ciclohexiletilo, ciclobutilpropilo, ciclopentilpropilo, 3-ciclopentilbutilo, ciclohexilbutilo y similares.

50 El término "haloalquilo" solo o en combinación, significa un radical alquilo que tiene el significado que se define anteriormente en el que uno o más hidrógenos se reemplazan con un halógeno, preferentemente, átomos de cloro o fluoro, más preferentemente átomos de fluoro. Ejemplos de tales radicales haloalquilo incluyen clorometilo, 1-bromoetilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1,1,1-trifluoroetilo y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "halo" o "halógeno" como grupo o parte de un grupo es genérico para fluoro, cloro, bromo o yodo.

55 El término "heterociclo" solo o en combinación, se define como un heterociclo monocíclico, bicíclico o policíclico saturado o parcialmente insaturado o aromático, que tiene preferentemente de 3 a 12 miembros de anillo, más preferentemente de 5 a 10 miembros de anillo y más preferentemente de 5 a 8 miembros de anillo, que contiene uno o más miembros de anillo de heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre y que está sustituido

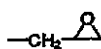
opcionalmente en uno o más átomos de carbono con alquilo, alquiloxi, halógeno, hidroxilo, oxo, amino opcionalmente mono o disustituido, nitro, ciano, haloalquilo, carboxilo, alcocarbonilo, cicloalquilo, aminocarbonilo opcionalmente mono o disustituido, metiltio, metilsulfonilo, arilo y un heterociclo monocíclico, bicíclico o tricíclico saturado o parcialmente insaturado o aromático que tiene de 3 a 12 miembros de anillo que contiene uno o más miembros de anillo de heteroátomo seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre y donde los sustituyentes opcionales en cualquier función amino se seleccionan independientemente de alquilo, alquiloxi, heterociclo, heterocicloalquilo, heterociclo-oxi, heterociclo-oxialquilo, arilo, ariloxi, ariloxialquilo, aralquilo, alquiloxicarbonilamino, amino, y aminoalquilo donde cada uno de los grupos amino puede estar sustituido opcionalmente o si es posible disustituido con alquilo.

5 El término "heterocicloalquilo" significa alquilo como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno de alquilo se reemplaza con un heterociclo como se define en el presente documento. Ejemplos de radicales heterocicloalquilo incluyen 2-piridilmetilo, 3-(4-tiazolil)-propilo y similares.

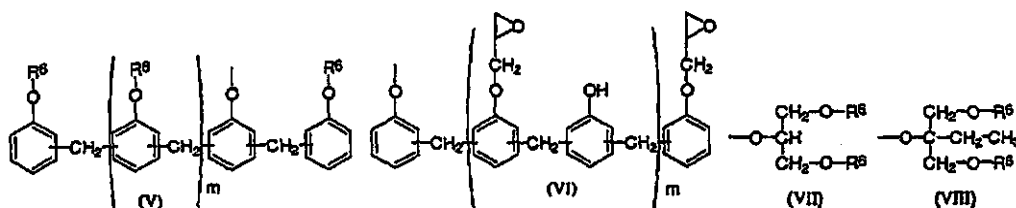
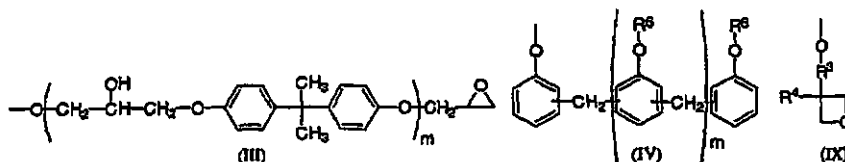
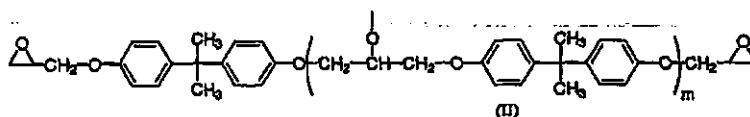
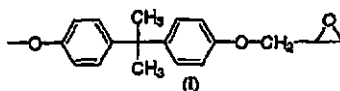
Como se usa en el presente documento, el término (C = O) forma un resto carbonilo con el átomo de carbono al que está unido.

15 El término "alquiltio" significa un radical alquil tioéter, en el que el término "alquilo" se define como anteriormente. Ejemplos de radicales alquiltio incluyen metiltio (SCH₃), etiltio (SCH₂CH₃), n-propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, terc-butiltio, n-hexiltio y similares.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el radical bivalente R³ se selecciona del grupo que comprende alquilenilo, alquenileno, arileno, aralquilenilo, aralquenileno, ariloxi, aminoalquilenilo, -C(=O)-, -C(=S)-, -S(=O)₂-, alquilenilo-C(=O)-, alquilenilo-C(=S)-, alquilenilo-S(=O)₂-, -NR⁴-C(=O)-, -NR⁴-alquilenilo-C(=O)-, o -NR⁴-S(=O)₂ donde el grupo C(=O) o bien el grupo S(=O)₂ se une al resto NR⁴ sustituido opcionalmente con alquilo, arilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, alcoxi, tioalquilo, amino, derivados de amino, amido, amidoxi, nitro, ciano, ceto, derivados de acilo, derivados de aciloxi, carboxi, éster, éter, esteroxi, ácido sulfónico, derivados de sulfonilo, derivados de sulfinilo, heterociclo, alquenilo o alquinilo, en el que R⁴ es hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo; o el radical -O-R³-(X)_z se puede seleccionar del grupo que comprende hidroxilo, alcoxi o radical de fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) en el que R⁶ es H o



y m es un número entero desde 0 a 10.



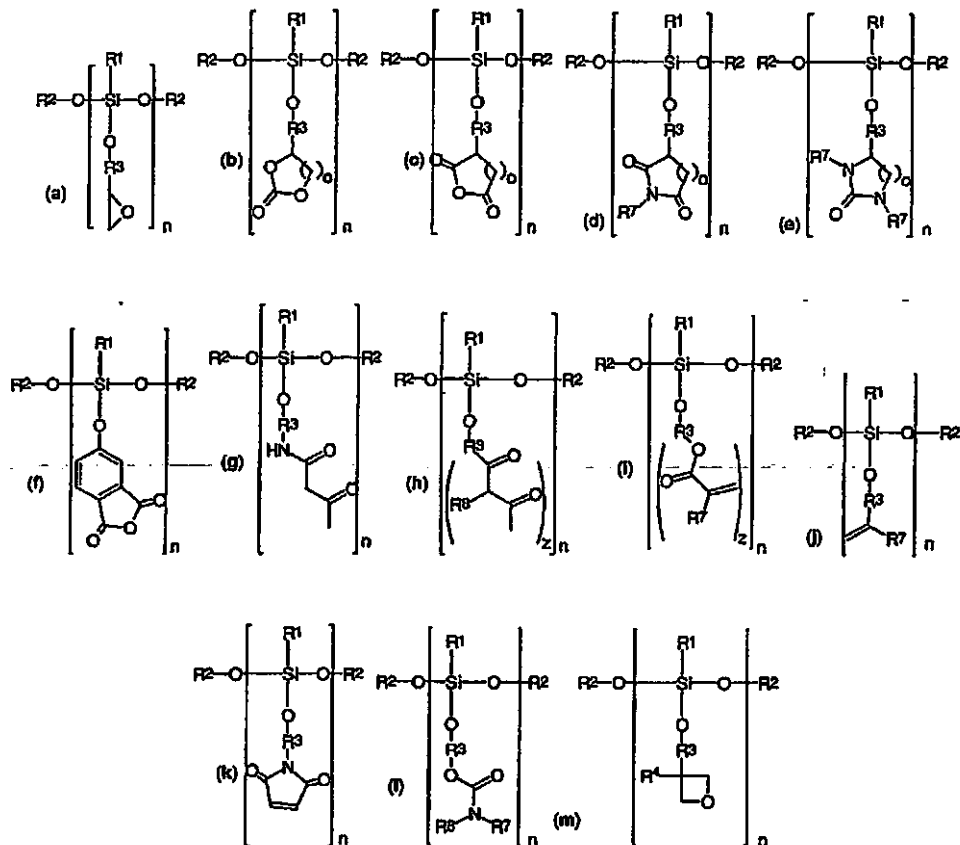
30 Más en particular, la presente invención se refiere a un polisiloxano organofuncional en el que dicho grupo funcional reactivo X para reaccionar con radicales amina se selecciona del grupo que comprende éster insaturado, imidilo,

ftalimidilo, ciclocarbonato, acetilalcanoato, acetilalquilamida, epoxi, anhídrido cíclico, carbamato, isocianato, vinilo, oxetano.

Ejemplos no limitantes del grupo funcional reactivo X incluyen acrilato, metacrilato, maleimida, succinimida, glicerolcarbonato, acetilacetanoato, epoxi, anhídrido succínico (cíclico), anhídrido ftálico, isocianato, oxetano y vinilo.

- 5 Más en particular, el grupo funcional $-R^3(X)_z$ se selecciona del grupo que comprende acrilato, metacrilato, maleimida, succinimida, glicerolcarbonato, acetilacetanoato, anhídrido succínico cíclico y anhídrido ftálico.

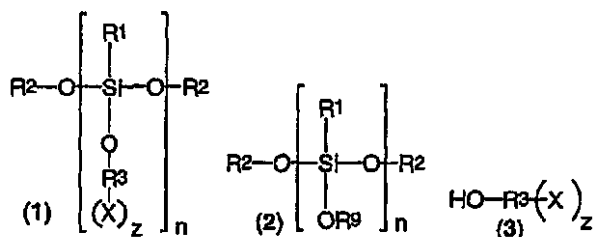
Según otra realización, la presente invención se refiere a polisiloxano organofuncional que tiene las siguientes fórmulas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), (m)



- 10 en la que R^1 , R^2 , R^3 y n tienen el mismo significado que se define anteriormente, R^7 , R^8 , R^4 representan cada uno independientemente, un hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo, z es 1, 2 ó 3 y o es 1, 2 ó 3. Debe entenderse que las fórmulas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), (m) son sólo ilustrativas, y que el polisiloxano organofuncional según la invención como se ilustra anteriormente puede contener de desde el 0 hasta el 90% de radicales alcoxi o hidroxi.

- 15 Ejemplos no limitantes de polisiloxano organofuncional según la invención incluyen los enumerados en la tabla 1.

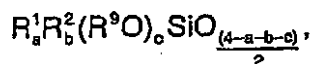
Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polisiloxano organofuncional de fórmula (1) como se describe anteriormente. Dicho procedimiento comprende la etapa de hacer reaccionar un polisiloxano de fórmula (2) con un compuesto de fórmula (3), opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado,



5 en el que cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales alquilo y arilo, R^2 y R^9 que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan cada uno independientemente del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquilo y arilo, n se selecciona de modo que el peso molecular del polisiloxano esté en el intervalo de desde 400 hasta 10.000, R^3 es un radical bivalente o $-O-R^3-(X)_z$ en el compuesto de fórmula (1) es hidroxilo o alcoxi, z es 1, 2 ó 3 y X es un grupo funcional reactivo para reaccionar con radicales amina y en el que del 0 al 90% de $-O-R^3-(X)_z$ en el compuesto de fórmula (1) es hidroxilo o alcoxi.

10 La presencia de un catalizador es opcional. El catalizador puede ser, por ejemplo, un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, un ácido orgánico tal como ácido acético, ácido paratoluensulfónico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido fórmico o ácido oxálico, un catalizador alcalino tal como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio o amoníaco, un metal orgánico, un metal alcóxido, un compuesto de estaño orgánico tal como dilaurato de dibutylestaño (DBTL), dioctiato de dibutylestaño o diacetato de dibutylestaño, o un compuesto de boro tal como butóxido de boro o ácido bórico. Ejemplos ilustrativos de alcóxido de metal incluyen trietóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, tributóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio, diisopropoxi-sec-butóxido de aluminio, diisopropoxiacetilacetato de aluminio, di-sec-butoxiacetilacetato de aluminio, di-sec-butoxiacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio, acetilacetato bisetilacetato de aluminio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, butóxido de titanio (IV), tetrabutóxido de titanio, n-butóxido de titanio (IV), diisopropoxibisacetil acetato de titanio, diisopropoxibisetil acetato de titanio, tetra-2-etilhexilóxido de titanio, diisopropoxibis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de titanio, dibutoxibis(trietanolaminato) de titanio, tetrabutóxido de zirconio, tetraisopropóxido de zirconio, tetrametóxido de zirconio, tributóxido monoacetilacetato de zirconio, dibutóxido bisacetilacetato de zirconio, butóxido trisacetilacetato de zirconio, tetraacetilacetato de zirconio, tributóxido monoetilacetato de zirconio, dibutóxido bisetilacetato de zirconio, butóxido trisetilacetato de zirconio y tetraetilacetato de zirconio. Además de estos compuestos, también se pueden usar 1,3,5-triisopropoxiciclotri-aluminoxano cíclico y similares. Entre estos compuestos, se usan preferentemente triisopropóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio, diisopropoxietilacetato de aluminio, di-sec-butoxiacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio, tetraisopropóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio y tetrabutóxido de zirconio, cuando sea necesario.

Según una realización, el polisiloxano de fórmula (2) tiene la siguiente fórmula estequiométrica



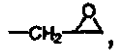
30 en la que R^1 , R^2 , R^9 tienen el mismo significado que se define anteriormente, a y b son cada uno un número real de desde 0,0 hasta 2,0, más en particular de desde 0,1 hasta 2,0, c es un número real de desde 0,1 hasta 1,0, b/a varía de desde 0,2-2,0 y $a+b+c$ es menor que 4.

35 Un polisiloxano adecuado de fórmula (2) puede tener un peso molecular que varía de desde 500 hasta 6000 y un contenido en alcoxi que varía de desde el 10 hasta el 50%.

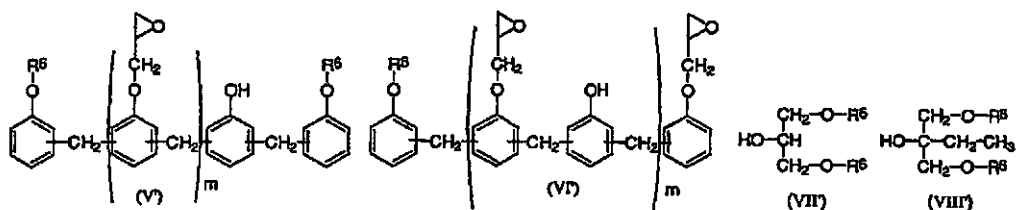
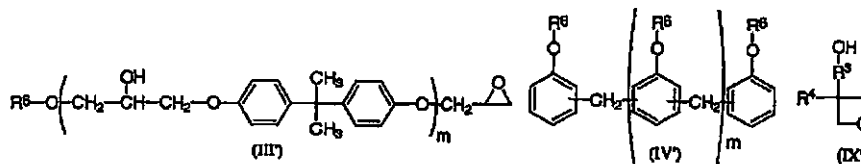
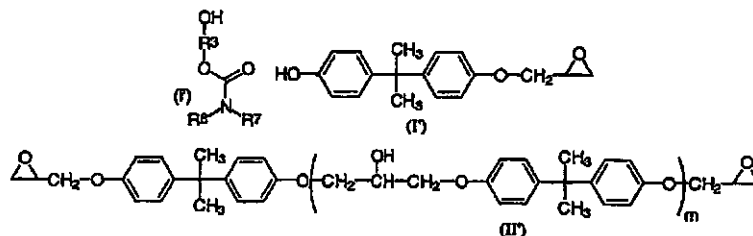
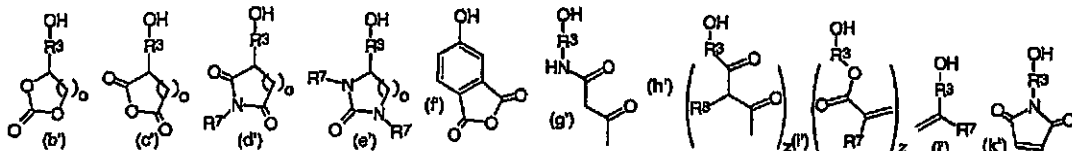
40 Ejemplos de un polisiloxano adecuado de fórmula (2) incluyen pero no se limitan a los polisiloxanos alcoxi- y silanofuncionales. Polisiloxanos alcoxifuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a: DG-3074 y DC-3037 de Dow Corning; Silres SY-550, y SY-231 de Wacker Silicone; y Rhodorsil Resin 10369 A, Rhodorsil 48V750, 48V3500 de Rhodia Silicones; y SF1147 de General Electrics. Polisiloxanos silanofuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, Silres SY 300, Silres SY 440, Silres MK y REN 168 de Wacker Silicone, resinas de silicona DC-840, DC233 y DC-431 HS de Dow Corning y el intermedio DC-Z-6018 y Rhodorsil Resin 6407 y 6482 X de Rhodia Silicones.

45 Para obtener dicho polisiloxano organofuncional de fórmula (1), el material de partida de polisiloxano de fórmula (2) se puede hacer reaccionar con cualquier compuesto polifuncional adecuado de fórmula (3) que comprende al menos un hidroxilo y al menos un grupo funcional X susceptible de reaccionar con un grupo amina. Dicha reacción, puede ser parcial o total, y el polisiloxano organofuncional obtenido al final de la reacción puede contener de desde el 0 hasta el 90% de radicales alcoxi o hidroxilo.

Por ejemplo, compuestos adecuados de fórmula (3) incluyen, pero no se limitan a, compuestos de fórmulas (a'), (b'), (c'), (d'), (e'), (f'), (g'), (h'), (i'), (j'), (k'), (l'), (l'), (ll'), (lll'), (IV'), (V'), (VI'), (VII'), (VIII'), (IX') en las que R³ tiene el mismo significado que se define anteriormente, en las que R⁶ es H o



5 m es un número entero de 0 a 10, R⁷, R⁶, R⁴ representan cada uno independientemente un hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo, z es 1, 2 ó 3 y o es 1, 2 ó 3.



10 Por ejemplo, un compuesto de fórmula (3) puede ser cualquier resina epoxi adecuada. Dichas resinas epoxi adecuadas para la reacción con polisiloxano de fórmula (2) se pueden producir por la unión de un grupo epóxido a ambos extremos de una cadena de hidrocarburo parafínica (por ejemplo, diepóxidos derivados de butanodiol) o de una cadena de poliéter, tales como a- ω -diepoxi de polipropilenglicol. Más resinas diepoxi raras adecuadas para dicha
 15 reacción incluyen, pero no se limitan a, dióxido de vinilciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexanomonocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3-(3,4-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro-[5.5]undecano, bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexil)adipato y éter diglicidílico de resorcinol. Otras resinas epoxi adecuadas pueden
 20 contener más de dos grupos funcionales epóxido por molécula, tales como aceites de soja epoxidados, éteres poliglicidílicos de resinas fenólicas del tipo novolak, éter p-aminofenoltriglicidílico o éter tetraglicidílico de 1,1,2,2-tetra(p-hidroxifenil)etano. Otro tipo de resinas epoxi adecuadas para la reacción con el polisiloxano de fórmula (2), comprende los poliéteres de epoxi obtenidos haciendo reaccionar una epihalohidrina (tal como epiclorhidrina o epibromhidrina) con un polifenol en presencia de un álcali. Polifenoles adecuados incluyen resorcinol, catecol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano, es decir, bisfenol A; bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4-dihidroxi-benzofenona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano; bis(2-hidroxinafenil)-metano; y 1,5-hidroxinaftaleno. Un poliepóxido muy común es un éter poliglicidílico de un polifenol, tal como bisfenol A. Otro tipo de resina epoxi adecuada
 25 para la reacción comprende la resina epoxi hidrogenada basada en bisfenol A tal como Eponex 1510 de Shell. Otros ejemplos de resinas epoxi adecuadas son los éteres poliglicidílicos de alcoholes polihídricos. Estos compuestos se

pueden derivar de tales alcoholes polihídricos como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, trimetilolpropano, y bis(4-hidroxiciclohexil)-2,2-propano. Una lista detallada de compuestos epóxidos adecuados que se pueden usar para la síntesis del polisiloxano organofuncional según la invención se puede encontrar en los manuales A. M. Paquin, "Epoxidverbindungen und Harze" (Compuestos epóxidos y resinas), Springer Verlag, Berlín 1958, capítulo IV, y H. Lee y K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" MC Graw Hill Book Company, Nueva York 1982, Reedición, así como C. A. May, "Epoxy Resins-Chemistry and Technology", Marcel Dekker, Inc. Nueva York y Basle, 1988.

Según otra realización, compuestos más adecuados de fórmula (3) se pueden seleccionar del grupo que comprende carbonato de glicerina, trimetilolpropano-oxetano (TMPO), hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, Epikote 834, Epikote 1001, fenol epoxidado, resinas de formaldehído, baquelita LA647, éteres glicidílicos de poliol tales como trimetilpropano (TMP) y neopentilglicol (NPG), glicerol y similares, tales como araldita T o éter diglicidílico de glicerol.

Según otro aspecto más, la presente invención se refiere al uso de un polisiloxano organofuncional según la invención como resinas.

La presente invención también se refiere al uso de un polisiloxano organofuncional como se describe anteriormente en un recubrimiento.

La presente invención se refiere además a una composición de recubrimiento que comprende un polisiloxano organofuncional según la invención, un endurecedor amino y opcionalmente una resina epoxi. La composición de recubrimiento puede incluir este polisiloxano organofuncional en una cantidad que varía de desde el 40 hasta el 80% en peso, o por ejemplo en una cantidad que varía de desde el 40 hasta el 70% en peso y por ejemplo en una cantidad que varía de desde el 40 hasta el 60% en peso.

Más en particular, la composición de recubrimiento puede incluir el polisiloxano organofuncional según la invención en una cantidad que varía de desde el 40 hasta el 80% en peso y el endurecedor amino en una cantidad que varía de desde el 20 hasta el 60% en peso.

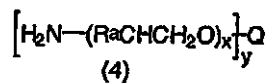
Ejemplos de endurecedor amino convencional incluyen, pero no se limitan a, amina alifática, cicloalifática, aminas aromáticas, aralifáticas, poliaminoamidas que contienen un grupo imidazolina basadas en ácidos mono o polibásicos, así como aductos de las mismas. Estos compuestos son parte del estado general de la técnica y se describen, entre otros, en Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", MC Graw Hill Book Company, 1987, capítulo de 6-1 a 10-19.

Más en particular, endurecedores amino útiles incluyen poliaminas distinguidas por el hecho de que llevan al menos dos grupos amino primarios, en cada caso unidos a un átomo de carbono alifático. También puede contener grupos amino secundarios o terciarios. Poliaminas adecuadas incluyen poliaminoamidas (de diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos) y poliiminoalquilen-diaminas y polioxietilen-poliaminas, polioxipropilen-poliaminas y polioxietilen/polioxipropilen-poliaminas mezcladas, o aductos de amina, tales como aductos de amina-resina epoxi. Dichas aminas pueden contener de 2 a 40 átomos de carbono. Por ejemplo, las aminas se pueden seleccionar de polioxialquilen-poliaminas y poliiminoalquilen-poliaminas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilen, y tienen un grado de polimerización promedio en número de 2 a 100, otros ejemplos de aminas pueden ser diaminoalcanos primarios alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono. Además, dichas aminas pueden ser aminas aralifáticas que tienen al menos dos grupos amino primarios, cada uno de los cuales está unido a un átomo de carbono alifático.

La composición de recubrimiento puede incluir este endurecedor amino en una cantidad que varía de desde el 20 hasta el 60 % en peso, o por ejemplo en una cantidad que varía de desde el 30 hasta el 55% en peso y por ejemplo en una cantidad que varía de desde el 40 hasta el 60% en peso.

Ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen: 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano y homólogos superiores, así como 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,3-diaminopentano, 2,2,4-trimetil-1,6-diaminohexano y 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano así como mezclas industriales de los mismos, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 3-azapentano-1,5-diamina, 4-azaheptano-1,7-diamina, 3,6-diazaoctano-1,8-diamina, benciloxipropilaminapropilamina, dietilaminopropilamina, 3(4),8(9)-bis(aminometil)tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano, 3-metil-3-azapentano-1,6-diamina, 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, 3,6,9-trioxaundecano-1,11-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4-aminometil-1,8-diaminooctano, 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano, 3-(aminometil)bencilamina (MXDA), 5-(aminometil)biciclo[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA), poliamino-imidazolina (Versamid 140), así como dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA, que es una mezcla de varias poliaminas), pentaetilentetramina, dimetildipropilentiamina, dimetilaminopropil-aminopropilamina (DMAPAPA), N-2-(aminoetil)piperazina (N-AEP), N-(3-aminopropil)piperazina, norbornano-diamina, epilink MX, isoforondiamina (IPD), diaminodiecilohexilmetano (PACM), dimetildiaminodiecilohexilmetano (Laromin C260), tetrametilhexametildiamina (TMD), bisaminometil-diciclopentadiona (tricyclodecildiamina, TCD), diaminociclohexano, dietilaminopropilamina (DEAPA), y similares. Además, son posibles mezclas de varias aminas.

Una poliamina adecuada podría ser endurecedor polioxialquilenpoliamina, tal como por ejemplo, endurecedor polioxialquilenpoliamina de fórmula (4)



5 en la que Q es el residuo de un compuesto polivalente que contiene hidrógeno activo; cada R^a es independientemente, hidrógeno o alquilo; x es al menos 1; e y es al menos 2, siempre que el valor promedio para x sea menos de 10 para la polioxialquilenpoliamina de bajo peso molecular usada.

10 Las variables en dicha fórmula tienen los siguientes significados: Q es el residuo de un compuesto polivalente que contiene hidrógeno activo usado como iniciador. La valencia de Q está dada por y, en la que y es al menos 2, preferentemente de desde 2 a 8, y lo más preferentemente de 2 a 3. Cada R^a es independientemente, hidrógeno o alquilo, tal como metil o etilo. Los grupos R^a son preferentemente hidrógeno y/o metilo, incluyendo mezclas. El número promedio de unidades de repetición de oxialquileno por grupo amina, dado por x, es al menos 1, preferentemente de desde 1 hasta 100, y lo más preferentemente de desde 1,5 hasta 7. Preferentemente, Q es alquilo, alqueno, alquino residual, lo más preferentemente alquilo C₁₋₁₈.

15 Las unidades de repetición de oxialquileno típicas incluyen oxietileno, oxipropileno, oxibutileno, etcétera, incluyendo mezclas de los mismos. Cuando se usan dos o más oxialquilenos, pueden estar presentes en cualquier forma, tal como aleatoriamente o en bloques.

Ejemplos de polioxialquilenpoliamina adecuada son polioxialquilentriaminas y polioxialquilendiamina.

20 Ejemplos de polioxialquilenpoliamina adecuada son polioxipropilentriamina y polioxipropilendiamina. Ejemplos no limitantes de polioxialquilenpoliaminas incluyen polioxialquilenaminas JEFFAMINE de HUNTSMAN, tales como las diaminas D-230, D-400, D-2000 y D-4000, y las triaminas T-403, T-3000 y T-5000. Poliiminoalquilenpoliaminas adecuadas también están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial @Polyamin. De acuerdo con una realización preferida, las polioxialquilenpoliaminas son JEFFAMINE® T-403 (Huntsman) o JEFFAMINE® D230. Además, son posibles las mezclas de varias aminas.

25 Varias polioxialquilenpoliaminas adecuadas y sus preparaciones se describen en las patentes de los Estados Unidos N°. 5.391.826 y 4.766.245 incorporadas en el presente documento por referencia.

Las resinas epoxi adecuadas que se pueden añadir opcionalmente a la composición de recubrimiento son las mismas que las descritas anteriormente.

30 Si es apropiado, la composición de recubrimiento según la invención puede comprender adicionalmente un diluyente que sea inerte. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen éteres lineales, ramificados o cíclicos, alifáticos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono y éteres alifáticos-aromáticos mezclados que tienen de 7 a 20 átomos de carbono, tales como éter dibencílico, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano o metoxibenceno; cetonas alifáticas-aromáticas mezcladas o lineales, ramificadas o cíclicas alifáticas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, tales como butanona, ciclohexanona, metil isobutil cetona o acetofenona; alcoholes alifáticos-aromáticos mezclados o lineales, ramificados o cíclicos alifáticos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, butanol, 2-propanol, isobutanol, isopropanol, alcohol bencílico, metoxipropanol o alcohol furfúrico; ésteres alifáticos-aromáticos mezclados o lineales, ramificados o cíclicos alifáticos tales como metoxipropilacetato o DBE (ésteres dibásicos de Dupont, mezcla de adipato, succinato y glutarato de dimetilo); hidrocarburos alifáticos-aromáticos mezclados o lineales, ramificados o cíclicos alifáticos tales como tolueno, xileno, heptano y mezclas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que tienen un intervalo de ebullición por encima de 100°C. bajo presión normal, así como resinas de cumarona-indeno o xileno-formaldehído de baja viscosidad. Se prefieren alcoholes alifáticos que tienen un radical fenilo, tales como alcohol bencílico, 1-fenoxipropano-2,3-diol, 3-fenil-1-propanol, 2-fenoxi-1-etanol, 1-fenoxi-2-propanol, 2-fenoxi-1-propanol, 2-feniletanol, 1-fenil-1-etanol o 2-fenil-1-propanol. Los diluyentes se pueden emplear individualmente o como una mezcla, y en particular en una cantidad de varía de desde el 1 hasta el 35% en peso, por ejemplo en una cantidad que varía desde el 5 hasta el 25% en peso y por ejemplo en una cantidad que varía desde el 10 hasta el 30%.

45 La composición de recubrimiento también puede contener coadyuvantes o aditivos tales como pigmentos o ingredientes de relleno, disolventes, colorantes, aceites minerales, cargas, elastómeros, antioxidantes, estabilizantes, antiespumantes, diluyentes, modificadores reológicos, plastificantes, agentes tixotrópicos, promotores de adhesión, catalizadores, pastas de pigmento, agentes reforzantes, agentes de control de flujo, agentes espesantes, agentes retardantes de llama, endurecedores adicionales y compuestos curables adicionales, dependiendo de la aplicación.

Los pigmentos adecuados se pueden seleccionar de pigmentos de color orgánicos e inorgánicos que pueden incluir dióxido de titanio, negro de carbono, negro de humo, óxido de cinc, y óxidos de hierro rojo, amarillo, marrón y negro naturales y sintéticos, amarillo de toluidina y de bencidina, azul y verde de ftalocianina, y violeta de carbazol, y

pigmentos diluyentes que incluyen sílice molida y cristalina, sulfato de bario, silicato de magnesio, silicato de calcio, mica, óxido de hierro micáceo, carbonato de calcio, polvo de cinc, aluminio y silicato de aluminio, yeso, feldespato y similares. Se entiende que la cantidad de pigmento que se usa para formar la composición varía, dependiendo de la aplicación de la composición particular, y puede ser cero cuando se desea una composición transparente. Por ejemplo, una composición de recubrimiento puede comprender hasta el 50% en peso de carga y/o pigmento de tamaño de partículas finas. Dependiendo del uso final particular, una composición de recubrimiento preferida puede comprender aproximadamente el 25% en peso de pigmento y/o carga de tamaño de partículas finas.

La presencia de agua durante el curado de dicha composición de recubrimiento desempeña un papel y puede ser un requisito importante. Las fuentes de agua pueden ser principalmente la humedad atmosférica y la humedad adsorbida sobre el pigmento o material de relleno. Se puede añadir agua adicional para acelerar el curado de dicha composición de recubrimiento dependiendo de las condiciones ambientales. Otras fuentes de agua pueden incluir cantidades traza presentes en el endurecedor amino, agente diluyente u otros ingredientes que se pueden añadir a dicha composición.

El curado de dicha composición de recubrimiento según la invención puede progresar típicamente de forma muy rápida y, en general puede tener lugar a una temperatura dentro del intervalo de desde -10°C hasta +50°C, en particular de desde 0°C hasta 40°C, más en particular de desde 3 hasta 20°C.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento como se describe anteriormente, que comprende la etapa de mezclar un polisiloxano organofuncional según la invención, con un endurecedor amino tal como los descritos anteriormente y opcionalmente un catalizador.

Ejemplos de catalizadores adecuados para dicho procedimiento se describen anteriormente. Se puede añadir hasta el 10% en peso del catalizador a la composición de recubrimiento, o se puede añadir como un componente completamente separado, para acelerar el secado y el curado de la composición de recubrimiento. Como se describe anteriormente, los catalizadores útiles incluyen agentes secantes metálicos bien conocidos en la industria de la pintura, por ejemplo, agentes secantes que contienen cinc, manganeso, circonio, titanio, cobalto, hierro, plomo y estaño. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de organoestaño. Por ejemplo, se pueden usar, solos o en combinación, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, organotitanatos, acetato de sodio, y poliaminas secundarias o terciarias alifáticas que incluyen propilamina, etilaminoetanol, trietanolamina, trietilamina y metildietanolamina.

Otros catalizadores adecuados incluyen ácidos tales como ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos sulfónicos, ésteres de ácido sulfúrico y superácidos. Los ácidos orgánicos incluyen ácido acético, ácido fórmico y similares. Los ácidos inorgánicos incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido nítrico, ácido fosfórico, y similares. Los ácidos orgánicos sulfónicos incluyen ácidos sulfónicos tanto aromáticos como alifáticos. Los ácidos sulfónicos representativos que están disponibles comercialmente incluyen metanosulfónico, trifluorometanosulfónico, bencenosulfónico, dodecibencenosulfónico, dodecildifenilóxido sulfónico, 5-metil-1-naftilensulfónico, y ácido p-toluensulfónico, poliestireno sulfonado, y los sulfonatos derivados de politetrafluoroetilenos. Los superácidos adecuados como catalizadores se describen en G. A. Olah, G. K. S. Prakash y J. Sommer, Superacids, John Wiley & Sons: Nueva York, 1985. Los superácidos útiles incluyen ácidos perclórico, fluorosulfúrico, trifluorometanosulfónico y perfluoroalquilsulfónico. También incluyen superácidos de Lewis tales como SbF₅, TaF₅, NbF₅, PF₅ y BF₃. Los superácidos también incluyen fluoruro de hidrógeno en combinación con ácidos de Lewis fluorados tales como SbF₅, TaF₅, NbF₅, PF₅ y SF₃. También incluyen ácidos de Bronsted oxigenados tales como ácido sulfúrico, fluorosulfúrico, trifluorometanosulfónico y perfluoroalquilsulfónico en combinación con ácidos de Lewis tales como SbF₅, TaF₅, NbF₅, PF₅ y BF₃.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen nitrato de un ión metálico polivalente, tal como nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio, nitrato de cinc o nitrato de estroncio.

La presente invención se refiere además a una composición de polímero de polisiloxano organofuncional obtenible combinando los siguientes ingredientes:

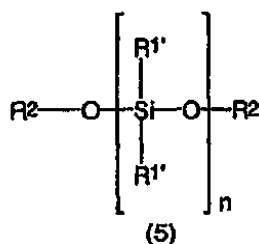
- un polisiloxano organofuncional según la invención con,
- opcionalmente, una resina epoxi que tiene más de un grupo 1,2-epoxi por molécula con un peso equivalente en el intervalo de desde 100 hasta aproximadamente 5.000;
- opcionalmente un polisiloxano, y
- una cantidad suficiente de un componente endurecedor amino, como se describe anteriormente que tiene hidrógenos activos que pueden reaccionar con los grupos funcionales en el polisiloxano organofuncional para formar polímeros.

Ejemplos de resinas epoxi adecuadas para la composición de recubrimiento de polímero de polisiloxano organofuncional son los mismos que los descritos anteriormente. Las resinas epoxi adecuadas incluyen, pero no se limitan a, éteres diglicidílicos no aromáticos de ciclohexano dimetanol, éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado (DGEBA) resinas tipo epoxi, tales como Heloxy 107, Eponex 1510 y 1513 de Resolution

performance products; Erisys GE-22, Epalloy 5000 y 5001 de CVC Specialty Chemicals; Polylox R11 de UPPC GmbH; Epo Tohto ST-1000 y ST-3000 de Tohto Kasei; Epodil 757 de Aire Products; y Araldite DY-C y DY-T de Vantico.

5 Otras resinas epoxi no aromáticas adecuadas incluyen DER 732 y 736 de Dow Chemical; Heloxy 67, 68, 48, 84, 505 y 71 cada una de Resolution Performance Products; Erisys GE-20, GE-21, GE-23, GE-30, GE-31 y GE-60 de CVC Specialty Chemicals; Polylox R3, R14, R18, R19, R20 Y R21 de UPPC GmbH; resinas epoxi alifáticas tales como Araldite DY-T, DY-C y DY-0397 de Vantico; ERL4221 de Union Carbide; y Aroflint 607 de Reichold Chemicals y resina epoxi de tipo éter diglicidílico de bisfenol F tal como Epikote 862 de Resolution Performance Products y resina epoxi de tipo éter diglicidílico de bisfenol F hidrogenado tal como Rütapox VE4261/R de Rutgers Bakelite.

10 Ejemplos de polisiloxano adecuado para la composición de polímero de polisiloxano organofuncional incluyen el polisiloxano de fórmula (2) descrito anteriormente. Con respecto al polisiloxano usado para preparar el componente de base, los polisiloxanos preferidos incluyen, pero no se limitan a, los que tienen la siguiente fórmula (5):



15 en la que cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales hidroxilo, alquilo, arilo y alcoxi, y R² y n tienen el mismo significado que se define anteriormente.

Esta composición de polímero de polisiloxano organofuncional también puede contener coadyuvantes o aditivos tales como pigmentos o ingredientes de relleno, disolventes, colorantes, aceites minerales, cargas, elastómeros, antioxidantes, estabilizantes, antiespumantes, diluyentes, plastificantes, catalizadores, pastas de pigmento, agentes reforzantes, agentes de control de flujo, agentes espesantes, agentes retardantes de llama, endurecedores adicionales y compuestos curables adicionales, dependiendo de la aplicación.

20 Las nuevas composiciones de polímero de la presente invención son adecuadas como aglutinantes para recubrimientos que tienen buenas propiedades de formación de película, de comportamiento de secado y que muestran un mejor rendimiento que las mezclas de polisiloxano y epoxis. Las funcionalidades de los polisiloxanos organofuncionales se pueden adaptar a través de la síntesis para obtener la unión necesaria. Las nuevas composiciones de polímero de la presente invención se pueden suministrar como un sistema de dos componentes. Un sistema podría contener el aglutinante que comprende el polisiloxano organofuncional de esta invención, opcionalmente un pigmento, aditivos y disolvente si se desea, y el segundo sistema podría contener el endurecedor y opcionalmente un catalizador.

25 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden encontrar distintas aplicaciones industriales debido a sus propiedades favorables tales como tiempo de curado rápido, secado rápido, incluso a bajas temperaturas e incluso a humedad atmosférica alta. Aplicaciones industriales típicas para dichas composiciones incluyen, por ejemplo, el uso para la producción de artículos conformados (resinas de colada) para la construcción de herramientas, o para la producción de recubrimientos y/o recubrimientos intermedios sobre muchos tipos de sustratos, por ejemplo, sobre aquellos de una naturaleza orgánica o inorgánica, tales como textiles de origen natural o sintético, plásticos, vidrio, 30 materiales cerámicos y de construcción, tales como hormigón, tableros de fibra y piedras artificiales, pero en particular sobre metales, tales como chapa de acero opcionalmente pretratada, hierro colado, aluminio y metales no ferrosos, tales como latón, bronce y cobre. Además, las composiciones de recubrimiento según la invención se pueden emplear como constituyentes de adhesivos, masillas, resinas de laminación y cementos de resina sintética y, en particular, como constituyentes de pinturas y recubrimientos para el recubrimiento de objetos industriales, aparatos domésticos y 35 mobiliario y en la industria de la construcción naval, depósitos para almacenamiento terrestre y canalizaciones y en la industria de la construcción, tales como, por ejemplo, refrigeradores, lavadoras, aparatos eléctricos, ventanas y puertas.

Se pueden aplicar, por ejemplo, mediante cepillado, pulverización, inmersión y similares. Un campo particularmente preferido de uso para la composición de acuerdo con la invención es el de formulaciones de pinturas.

45 La invención se entenderá más fácilmente por referencia a los siguientes ejemplos y figuras, que se incluyen meramente para los propósitos de ilustración de ciertos aspectos y realizaciones de la presente invención y no se pretende que limiten la invención.

Ejemplos

Los ejemplos de 1 a 7 describen la síntesis de algunos polisiloxanos organofuncionales según la invención

El ejemplo 8 muestra ejemplos de composiciones de recubrimiento, y composiciones de polímero de polisiloxano organofuncional según la invención. Además, se mide la dureza de Koenig de dichos polímeros. La dureza de Koenig (ISO1522 y DIN53157) es una prueba de amortiguación de péndulo para la evaluación de la dureza de un recubrimiento. Un péndulo de forma y tiempo de oscilación concretos descansa sobre dos bolas sobre la película de pintura y se pone en movimiento desde un determinado ángulo de desviación de partida (desde 6° hasta 3°). El tiempo en el que el péndulo llega a un determinado ángulo final es una medida para la dureza de la película. Cuanto más dura sea la superficie revestida, mayor será el número de oscilaciones. Después, se convierte el número de oscilaciones en segundos.

10 El ejemplo 9 da ejemplos de polisiloxanos organofuncionales según la invención.

Ejemplo 1: Polisiloxano modificado con ciclocarbonato

15 Se añaden 37,8 g de carbonato de glicerina (Jeffsol GC, Huntsman) a 83,3 g de resina de polisiloxano Silres SY231 (Wacker) en un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación y un condensador. Se añaden 0,07 g de butóxido de titanio (IV). Después, se calienta la mezcla a 160°C durante 6 horas. Después, se retiran los últimos alcoholes volátiles formados durante la reacción aplicando vacío. Después se diluye la mezcla con acetato de butilo hasta un contenido en sólido del 80%. El polisiloxano modificado tiene un PM de 2643 y una polidispersidad de 2,57 (determinada por CPG). El análisis de RMN mostró que el 9% de GC está libre, la conversión de los grupos MeO es del 91,1%, y de los grupos butoxi es del 55,4%.

Ejemplo 2: Polisiloxano modificado con ciclocarbonato

20 Se añaden 33,8 g de carbonato de glicerina (Jeffsol GC, Huntsman) a 83,3 g de resina de polisiloxano Silres SY231 (Wacker) en un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación y un condensador. Se añaden 0,07 g de butóxido de titanio (IV). Después, se calienta la mezcla a 160°C durante 6 horas. Después, se retiran los últimos alcoholes volátiles formados durante la reacción aplicando vacío. Después se diluye la mezcla con acetato de butilo hasta un contenido en sólido del 80%. El polisiloxano modificado tiene un PM de 2210 y una polidispersidad de 4,54 (determinada por CPG). El análisis de RMN mostró que el 8,5% de GC está libre y la conversión de los grupos MeO es del 79,1% y de los grupos butoxi es del 38,2%.

Ejemplo 3: Polisiloxano modificado con ciclocarbonato

30 Se añaden 120 g de carbonato de glicerina (Jeffsol GC, Huntsman) a 333,2 g de resina de polisiloxano Silres SY231 (Wacker) en un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación y un condensador. Se añaden 0,28 g de butóxido de titanio (IV). Después, se calienta la mezcla a 160°C durante 6 horas. Después, se retiran los últimos alcoholes volátiles formados durante la reacción aplicando vacío. Después se diluye la mezcla con acetato de butilo hasta un contenido en sólido del 80%. El polisiloxano modificado tiene un PM de 2790 y una polidispersidad de 2,31 (determinada por CPG). El análisis de RMN mostró que menos del 1% de GC está libre, la conversión de los grupos MeO es del 81,4%, y de los grupos butoxi es del 45%.

Ejemplo 4: Polisiloxano modificado con acrilato

35 Se añaden 304 g de resina de polisiloxano DC3074 (Dow Corning) a 81,2 g de hidroxietilacrilato en 64 g Shellsol D40 (Shell) en un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación y un condensador. Se añaden 0,8 g de metilhidroquinona y 1,9 g de butóxido de titanio (IV). Después se calienta la mezcla a 140°C durante 2 horas. Después, se diluye la mezcla con Shellson D40 hasta un contenido en sólido del 76,2%. El contenido en OHEA libre es del 1,6% (medido por cromatografía de gas). El peso molecular medido por CPG (cromatografía de permeación en gel) es de (PM) 2985 y la polidispersidad es de 2,1. El equivalente en peso acrílico es de 642 g/eq. El contenido en OHEA libre se mide por CG y es del 1,6% p:p, la conversión calculada es del 94%.

Ejemplo 5: Polisiloxano modificado con epoxi

45 Se añaden 663,7 g de Epitoke 834 (Resolution) en 165,9 g de xileno a 261,3 g de resina de polisiloxano Silres SY231 (Wacker) en un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación y un condensador. Se añaden 0,9 g de butóxido de titanio (IV). Después se calienta la mezcla a 140°C durante 1 hora. Después, se retiran los últimos alcoholes volátiles formados durante la reacción aplicando vacío. Después se diluye la mezcla con xileno hasta un contenido en sólido del 85,15%. La viscosidad de Haake a 23°C es de 34 dPa.s y el valor epoxi (en solución) es de 2148 mmol/kg. El peso molecular medido por CPG (cromatografía de permeación en gel) es de (PM) 3236 y la polidispersidad es de 6,4. El análisis de RMN mostró que la conversión de los grupos MeO es del 60,8%, y de los grupos butoxi es del 8,1%.

Ejemplo 6: Polisiloxano modificado con epoxi (OH-funcional)

Se mezclan 300 g de Epikote 834 (Resolution Performance Products), 75 g de xileno, 160 g de Silres SY300 (Wacker) y 1g de ácido heptanoico en un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno equipado con un agitador

mecánico, una columna Dean- Stark y un condensador. La mezcla se calienta gradualmente a 200°C hasta que finaliza la destilación de agua (se destilan 5 ml de agua). El PM es de 8815 y la polidispersidad es de 15,7. La resina está en solución en xileno y tiene un contenido en sólidos del 82,1% y un valor de epoxi (en solución) de 2110 mmol de epoxi/kg.

5 **Ejemplo 7: Polisiloxano modificado con oxetano**

Se añaden 116,6 g de trimetilpropano oxetano (TMPO, Perstorp) a 333,2 g de resina de polisiloxano Silres SY231 (Wacker) en un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación y un condensador. Se añaden 0,6 g de butóxido de titanio (IV). Después, se calienta la mezcla a 165°C durante 3 horas mientras se elimina por destilación el metanol. Después, se retiran los últimos alcoholes volátiles formados durante la reacción aplicando vacío. La viscosidad de Haake a 23°C es de 12,4 dPa.s. El peso molecular medido por CPG (cromatografía de permeación en gel) es de (PM) 2052 y la polidispersidad es de 3,8.

Ejemplo 8: Preparación de la película y medidas de dureza

Tabla A

	Película 1	Película 2	Película 3	Película 4	Película 5	Película 6
Ejemplo 5	46,85			34,20		
Ejemplo 3		46,66		34,27		
Ejemplo 4			46,60			34,24
Eponex 1510				11,40	11,43	11,41
NBDA	3,15	3,35	3,40	4,40	4,30	4,35
Dureza de Koenig						
1 día	42	2	Nm	92	Nm	6
2 días	50	5	3	110	6	6
7 días	66	12	6	112	9	7
14 días	84	17	12	117	130	12
Nm: No medido. (la película sigue siendo pegajosa)						

15 La tabla A muestra el desarrollo de la dureza de películas según la invención curadas con una diamina alifática 5-(aminometil)biciclo[[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA). Estos resultados muestran que con o sin resina epoxi, los polisiloxanos organofuncionales según la invención reaccionan con el endurecedor amino y forman películas con buen desarrollo de la dureza.

Tabla B

	Película 9	Película 10	Película 11	Película 12	Película 13	Película 14
Ejemplo 5	30,24			21,84		
Ejemplo 3		30,45			21,94	
Ejemplo 4			30,35			21,89
Eponex 1510				7,28	7,30	11,41
T403	4,76	4,55	4,65	5,88	5,81	
Dureza de Koenig						
1 día	6	4	Nm	6	Nm	Nm
2 días	22	8	Nm	32	5	Nm
7 días	81	17	2	52	12	7
14 días	112	35	3	155	17	9

La tabla B muestra el desarrollo de la dureza de películas según la invención curadas con una triamina alifática, que es una amina de curado lento. Estos resultados muestran que incluso con una amina de curado lento, el polisiloxano organofuncional según la invención proporciona películas con un desarrollo de la dureza de bajo a muy bueno.

Tabla C:

Formulaciones transparentes (100% estequiom.):								
Película	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Eponex 1510	25	25		25	15	15		15
DC 3074	35	35	35		21	21	21	
Ejemplo 6		10	25	25		6	15	15
DBTL	2	2	2	1	1,2	1,2	1,2	0,6
Xileno				2,5				2,25
T403	9,33	11,04	14,27	13,6				
aminopolisiloxano comercial					17,07	20,2	7,81	24,88
Dureza de Koenig después de 3 días [s]	66	76	71	162	133	144	124	179

5

La tabla C muestra ejemplos de composiciones de película con o sin el polisiloxano organofuncional del ejemplo 6 y las medidas de durezas después de 3 días de estas películas. Estos resultados muestran la influencia de la presencia de un polisiloxano convencional y una resina epoxi alifática sobre el desarrollo de la dureza de estas películas. A partir de esta tabla se puede observar que las películas que comprenden un polisiloxano organofuncional según la invención (películas II, III, IV, VI, VII, VIII) desarrollan mayor dureza que las películas sin dicho polisiloxano organofuncional (películas I y V). También se puede observar que se puede obtener un desarrollo de la dureza alto sin el polisiloxano convencional (película VIII). El aminopolisiloxano comercial es Silres 44100 VP de Wacker.

10

Los resultados de las tablas A y B muestran que los polisiloxanos organofuncionales según la invención pueden formar una película curada incluso sin la presencia de un catalizador. A partir de la tabla C se puede observar que con un catalizador como DBTL, las películas según la invención pueden curar mucho más rápido.

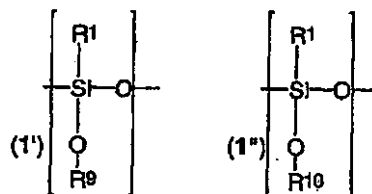
15

Las películas según la invención pueden curar para formar recubrimientos de dureza adecuada según el efecto previsto. Ya que la dureza no es un requisito en cada caso, estos resultados muestran que los polisiloxanos organofuncionales de acuerdo con la invención pueden ser a medida para obtener una dureza mayor o moderada según la aplicación.

20

EJEMPLO 9: Los ejemplos específicos de polisiloxanos organofuncionales según la invención se describen a continuación en el presente documento en la tabla 1.

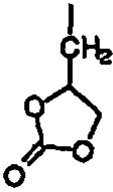
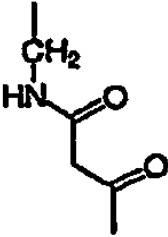
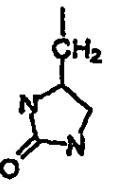
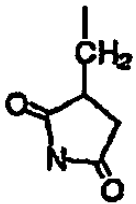
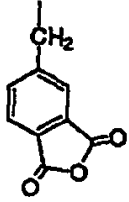
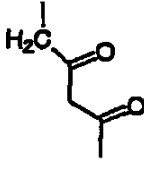
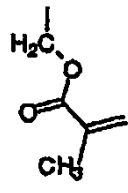
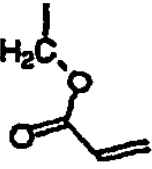
Los ejemplos de polisiloxano organofuncional según la invención pueden contener unidades de fórmula (1') y (1''), en un modo alternado y/o en un modo aleatorio, en el que grupo hidroxilo y/o alcoxi -OR⁹ se reemplaza por el 10-100% de -O-R¹⁰, preferentemente por el 20-100% de -O-R¹⁰, lo más preferentemente por el 30-100% de -O-R¹⁰.

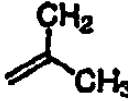
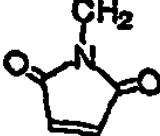
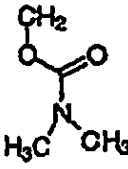
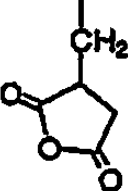
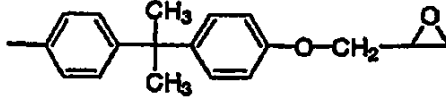
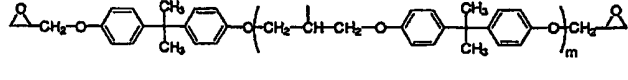
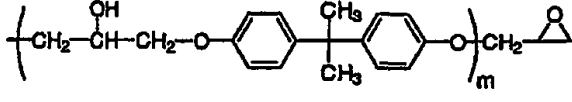
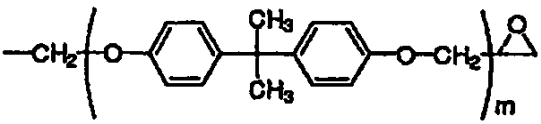
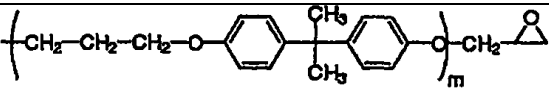
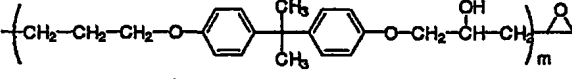


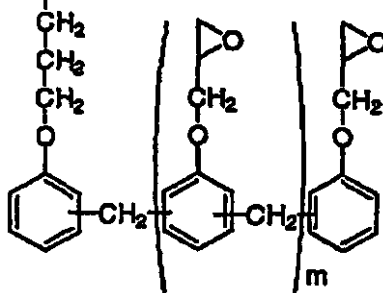
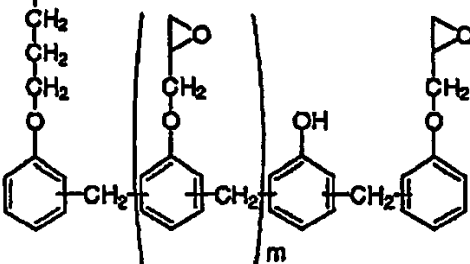
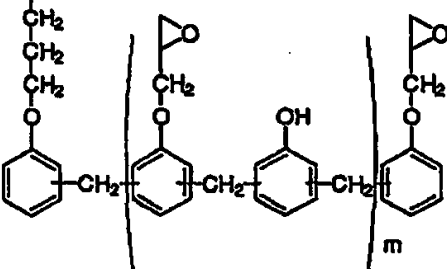
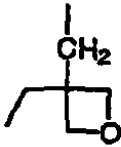
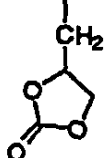
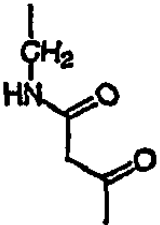
25

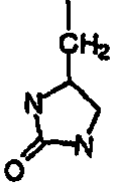
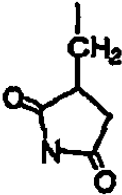
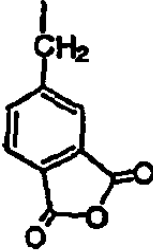
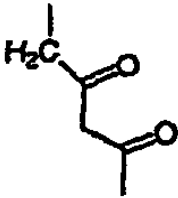
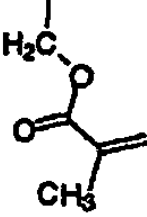
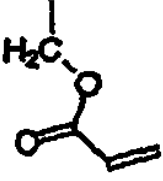
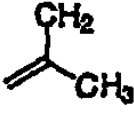
Tabla 1

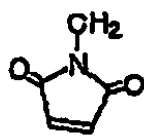
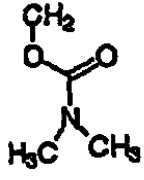
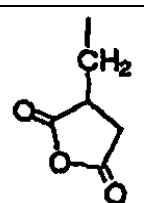
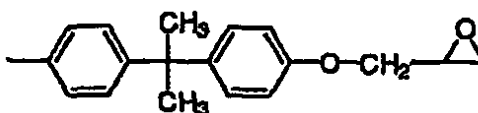
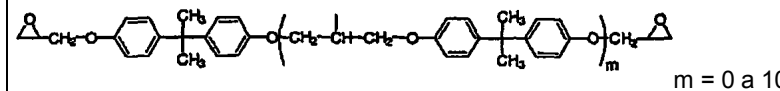
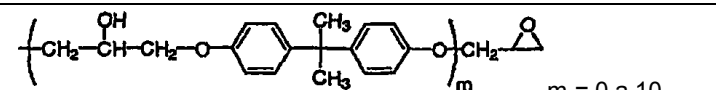
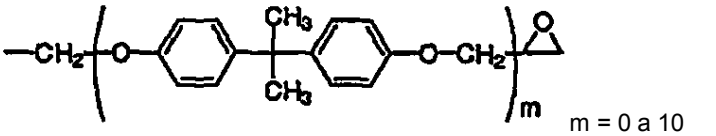
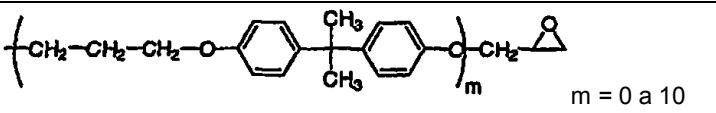
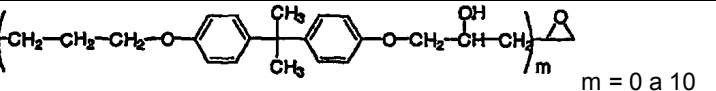
R ¹	R ⁹	R ¹⁰
----------------	----------------	-----------------

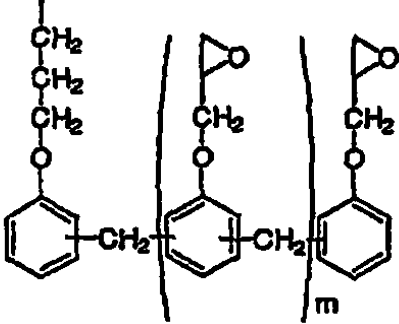
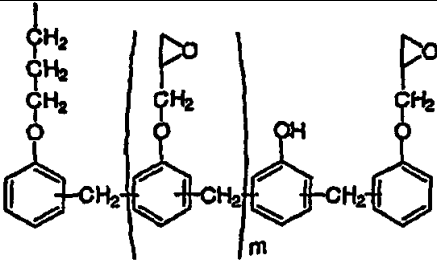
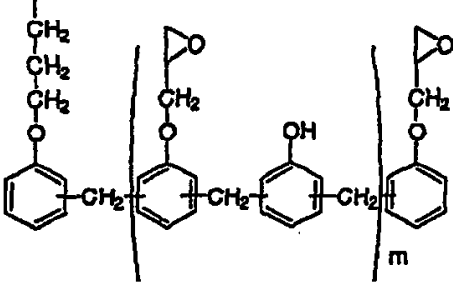
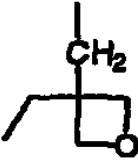
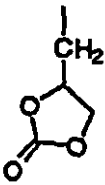
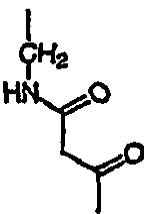
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	

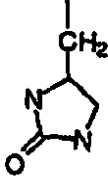
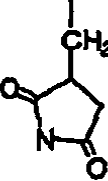
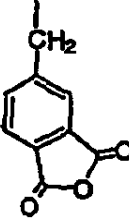
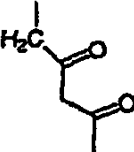
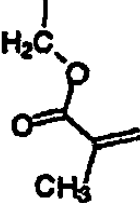
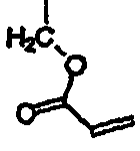
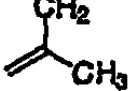
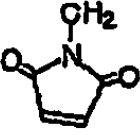
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 m = 0 a 10
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 m = 0 a 10
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 m = 0 a 10
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 m = 0 a 10
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 m = 0 a 10

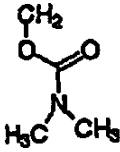
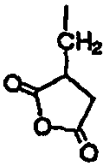
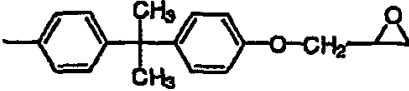
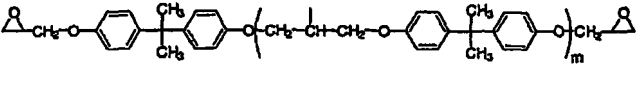
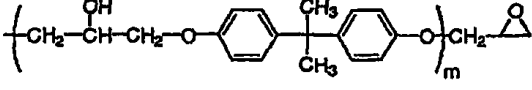
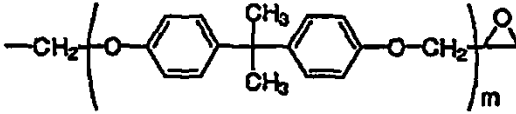
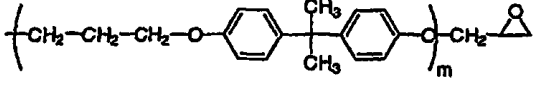
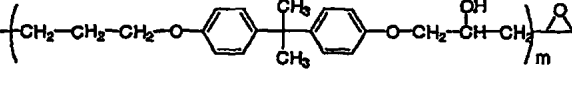
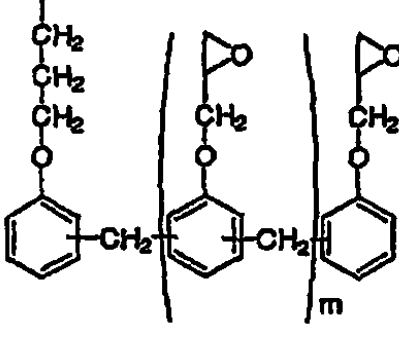
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	H	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	

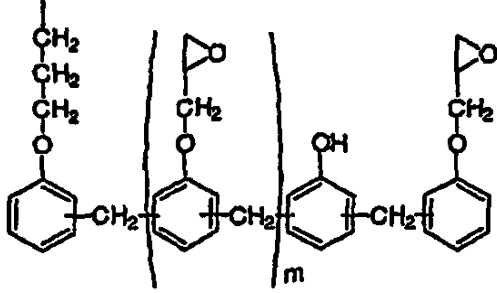
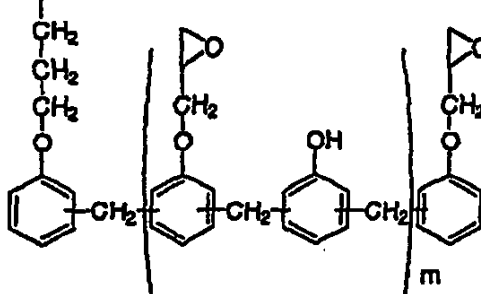
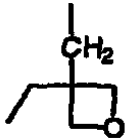
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	

fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	

fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Me	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	

fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	

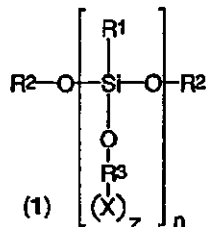
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>

fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	 <p style="text-align: right;">m = 0 a 10</p>
fenilo y/o alquilo C ₁₋₈	Bu	

Aunque el polisiloxano organofuncional de la presente invención se ha descrito con un considerable detalle con referencia a determinadas variaciones preferidas del mismos, son posibles otras variaciones. Por lo tanto, el espíritu y el alcance de las reivindicaciones adjuntas no se deben limitar a las variaciones preferidas descritas en el presente documento.

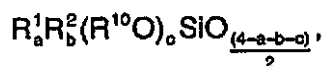
REIVINDICACIONES

1. Polisiloxano organofuncional de fórmula (1)



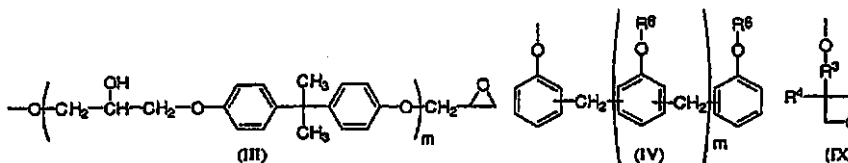
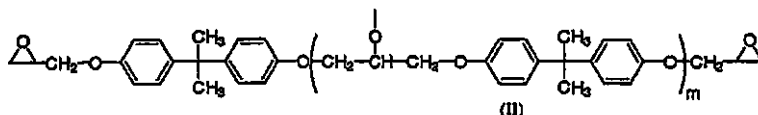
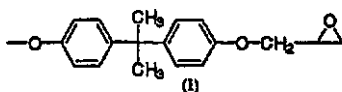
en el que cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales alquilo y arilo, cada R² se selecciona independientemente del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquilo y arilo, n se selecciona de modo que el peso molecular del polisiloxano organofuncional esté en el intervalo de desde 400 hasta 10.000, R³ es un radical bivalente o -O-R³-(X)_z es hidroxilo o alcoxi, z es 1, 2 ó 3 y X es un grupo funcional reactivo para reaccionar con radicales amina y en la que del 0 al 90 % de -O-R³-(X)_z es hidroxilo o alcoxi.

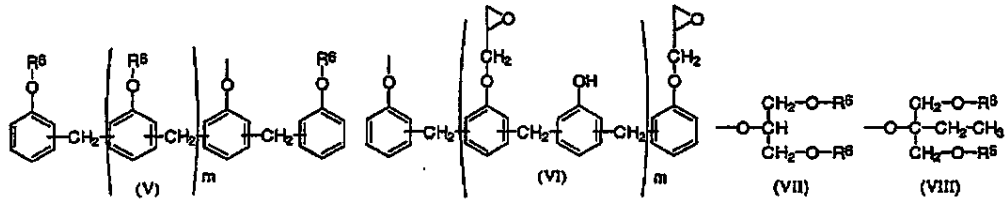
2. Polisiloxano organofuncional de fórmula (1), que tiene la siguiente fórmula estequiométrica



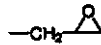
en la que cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales alquilo y arilo, cada R² se selecciona independientemente del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquilo y arilo, cada R¹⁰ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, o -R³-(X)_z, a y b son cada uno un número real desde 0,0 hasta 2,0, más en particular desde 0,1 hasta 2,0, c es un número real desde 0,1 hasta 1,0, b/a varía desde 0,2-2,0 y a+b+c es menor que 4, en la que R³ es un radical bivalente, z es 1, 2 ó 3 y X es un grupo funcional reactivo para reaccionar con radical amina, y en la que del 0 al 90% de -O-R¹⁰ es hidroxilo o alcoxi.

3. Polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que R³ se selecciona del grupo que comprende alquilenilo, alquenileno, arileno, aralquilenilo, aralquenileno, ariloxi, aminoalquilenilo, -C(=O)-, -C(S)-, -S(=O)₂-, alquilenilo-C(=O)-, alquilenilo-C(S)-, alquilenilo-S(=O)₂-, -NR⁴-C(=O)-, -NR⁴-alquilenilo-C(=O)-, or-NR⁴-S(=O)₂ donde el grupo C(=O) o bien el grupo S(=O)₂ está unido al resto NR⁴, sustituido opcionalmente con alquilo, arilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, alcoxi, tioalquilo, amino, derivados de amino, amido, amidoxi, nitro, ciano, ceto, derivados de acilo, derivados de aciloxi, carboxi, éster, éter, esteroxi, ácido sulfónico, derivados de sulfonilo, derivados de sulfínilo, heterociclo, alquenilo o alquinilo, en el que R⁴ es hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo; o el radical -O-R³-(X)_z se puede seleccionar del grupo que comprende hidroxilo, alcoxi o radical de fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX)



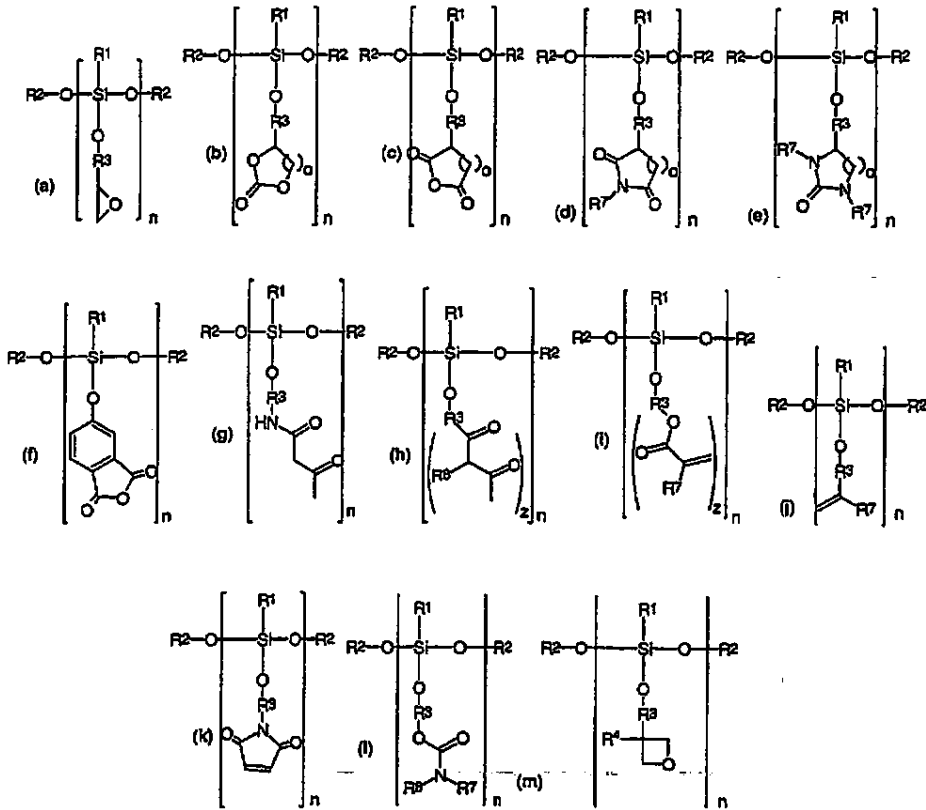


en la que R^6 es H o



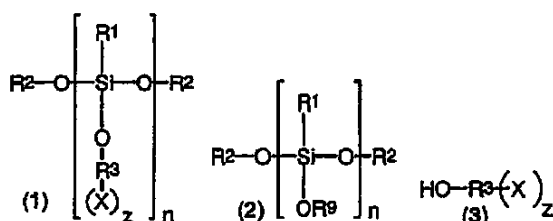
y m es un número entero desde 0 a 10.

4. Polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X se selecciona del grupo que comprende éster insaturado, imidilo, ftalimidilo, ciclocarbonato, acetilalcanoato, acetilalquilamida, epoxi, anhídrido cíclico, carbamato, isocianato, vinilo, oxetano.
5. Polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que X se selecciona del grupo que comprende acrilato, metacrilato, maleimida, succinimida, glicerolcarbonato, acetilacetanoato, epoxi, anhídrido succínico (cíclico), anhídrido ftálico, isocianato, oxetano, vinilo.
6. Polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el grupo funcional $-R^3-(X)_z$ se selecciona del grupo que comprende acrilato, metacrilato, maleimida, succinimida, glicerolcarbonato, acetilacetanoato, anhídrido succínico cíclico, anhídrido ftálico.
7. Polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene las siguientes formulas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), (m)



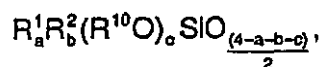
en las que R^1 , R^2 , R^3 y n tienen el mismo significado que se define anteriormente, R^7 , R^8 , R^4 representan cada uno independientemente, un hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo, z es 1,2 ó 3 y o es 1, 2 ó 3.

8. Polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como se enumera en la tabla 1.
9. Procedimiento para la preparación de polisiloxano organofuncional de fórmula (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende la etapa de hacer reaccionar un polisiloxano de fórmula (2) con un compuesto de fórmula (3), opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado,



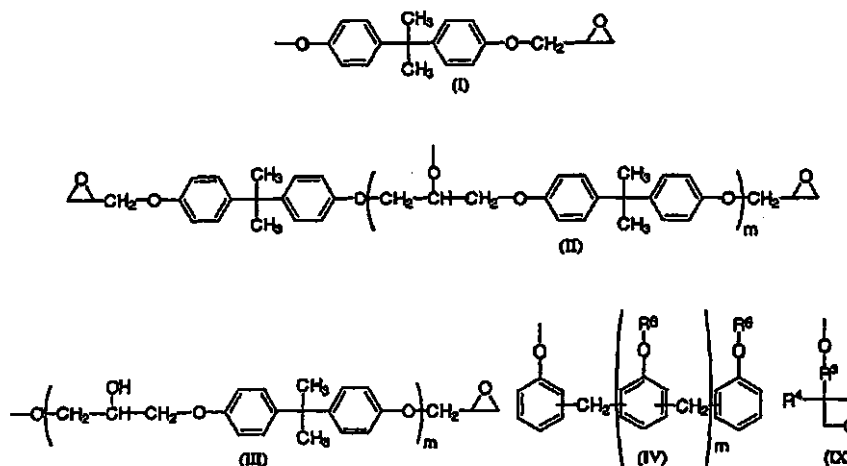
en la que cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que comprende radicales alquilo y arilo, R^2 y R^9 que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan cada uno independientemente del grupo que comprende hidrógeno, radicales alquilo y arilo, n se selecciona de modo que el peso molecular del polisiloxano organofuncional esté en el intervalo de desde 400 hasta 10.000, R^3 es un radical bivalente o $-O-R^3-(X)_z$ en el compuesto de fórmula (1) es hidroxilo o alcoxi, z es 1,2, ó 3 y X es un grupo funcional reactivo para reaccionar con radicales amina y en el que del 0 al 90% de $-O-R^3-(X)_z$ es hidroxilo o alcoxi.

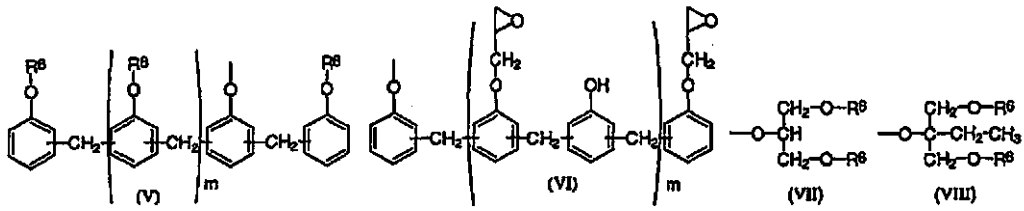
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el polisiloxano de fórmula (1) tiene la siguiente fórmula estequiométrica



en la que cada R^{10} se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, o $-R^3-(X)_z$, y R^1 , R^2 , R^3 , X y z tienen el mismo significado que se definió anteriormente, a y b son cada uno un número real desde 0,0 hasta 2,0, más en particular desde 0,1 hasta 2,0, c es un número real desde 0,1 hasta 1,0, b/a varía desde 0,2-2,0 y $a+b+c$ es menor que 4, y en la que del 0 al 90% de $-O-R^{10}$ es hidroxilo o alcoxi.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que R^3 se selecciona del grupo que comprende alquilenilo, alquenileno, arileno, aralquilenilo, aralquenileno, ariloxi, aminoalquilenilo, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)_2-$, alquilenilo- $C(=O)-$, alquilenilo- $C(=S)-$, alquilenilo- $S(=O)_2-$, $-NR^4-C(=O)-$, $-NR^4$ -alquilenilo- $C(=O)-$, or $-NR^4-S(=O)_2$ donde el grupo $C(=O)$ o bien el grupo $S(=O)_2$ está unido al resto NR^4 , sustituido opcionalmente con alquilo, arilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, alcoxi, tioalquilo, amino, derivados de amino, amido, amidoxi, nitro, ciano, ceto, derivados de acilo, derivados de aciloxi, carboxi, éster, éter, esteroxi, ácido sulfónico, derivados de sulfonilo, derivados de sulfinilo, heterociclo, alquenilo o alquiniilo, en el que R^4 es hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo; o el radical $-O-R^3-(X)_z$ se puede seleccionar del grupo que comprende radical de fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX)



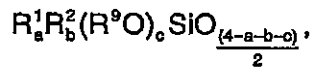


en la que R⁶ es H o



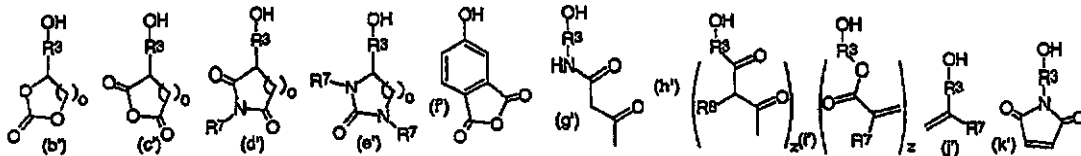
y m es un número entero desde 0 a 10.

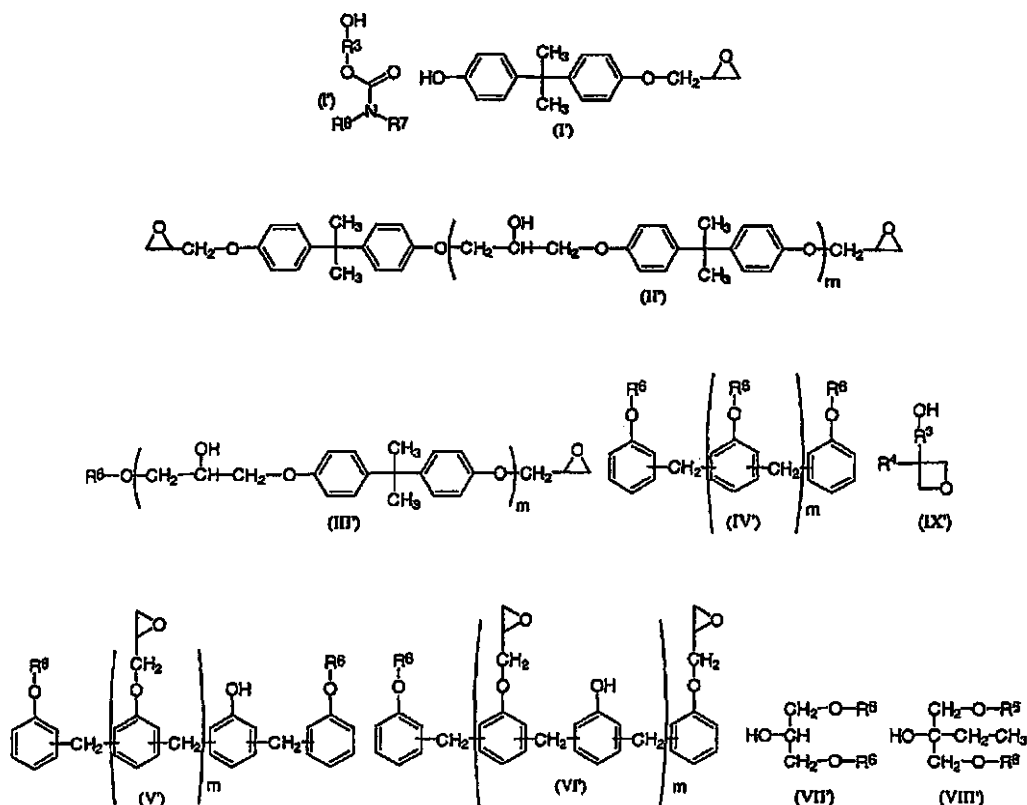
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que X se selecciona del grupo que comprende éster insaturado, imidilo, ftalimidilo, ciclocarbonato, acetilalcanoato, acetilalquilamida, epoxi, anhídrido cíclico, carbamato, isocianato, vinilo, oxetano.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que X se selecciona del grupo que comprende acrilato, metacrilato, maleimida, succinimida, glicerolcarbonato, acetilacetanoato, epoxi, anhídrido succínico (cíclico), anhídrido ftálico, isocianato, oxetano, vinilo.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el polisiloxano de fórmula (2) tiene la siguiente fórmula estequiométrica



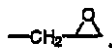
en la que R¹, R², R⁹ tienen el mismo significado que se define anteriormente, a y b son cada uno un número real de desde 0,0 hasta 2,0, c es un número real de desde 0,1 hasta 1,0, y a+b+c es menor que 4.

15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el polisiloxano de fórmula (2) tiene un peso molecular que varía de desde 500 hasta 6000.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, en el que el polisiloxano de fórmula (2) tiene un contenido en alcoxi que varía de desde el 10 hasta el 50%.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el polisiloxano de fórmula (2) se selecciona del grupo que comprende polisiloxano alcoxfuncional y polisiloxano silanolfuncional.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en el que el compuesto de fórmula (3) se selecciona del grupo que comprende compuestos de fórmulas (a'), (b'), (c'), (d'), (e'), (f'), (g'), (h'), (i'), (j'), (k'), (l'), (l'), (ll'), (lll'), (IV'), (V'), (VI'), (VII'), (VIII'), (IX'),





en el que R^3 tiene el mismo significado que se define anteriormente, en el que R^6 es hidrógeno o



m es un número entero de 0 a 10, R^7 , R^8 , R^4 representan cada uno independientemente un hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, heterociclo o heterocicloalquilo, y o es 1, 2 ó 3.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17 ó 18, en el que el compuesto de fórmula (3) se selecciona del grupo que comprende carbonato de glicerina, trimetilolpropano oxetano (TMPO), hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, Epikote 834, Epikote 1001, fenol epoxidado, resinas de formaldehído, baquelita LA647, éteres glicídicos de trimetilpropano (TMP), éteres glicídicos de neopentilglicol (NPG) y éteres glicídicos de glicerol.
20. Uso de un polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como resinas.
21. Uso de un polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un recubrimiento.
22. Composición de recubrimiento que comprende un polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y un endurecedor amino.
23. Composición de recubrimiento según la reivindicación 22, en la que el polisiloxano organofuncional varía desde el 40 hasta el 80% en peso y el endurecedor amino varía desde el 20 hasta el 60% en peso.
24. Composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, en la que dicho endurecedor amino es una poliamina.
25. Composición de recubrimiento según la reivindicación 24, en la que dicha poliamina es un endurecedor polioxilquilenpoliamina.
26. Composición de recubrimiento según la reivindicación 25, en la que dicha polioxilquilenpoliamina es una polioxiopropilentriamina.
27. Composición de recubrimiento según la reivindicación 26, en la que dicha polioxiopropilentriamina se selecciona del grupo que comprende polioxiopropilentriamina (Jeffamine T403) y polioxiopropilendiamina (Jeffamine D230).

28. Procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, que comprende la etapa de mezclar un polisiloxano organofuncional de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con un endurecedor amino y opcionalmente un catalizador.
29. Composición de polímero de polisiloxano organofuncional obtenible combinando los siguientes ingredientes:
- un polisiloxano organofuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, con
 - opcionalmente una resina epoxi que tiene más de un grupo 1,2-epoxi por molécula con un equivalente en peso de epoxi en el intervalo de desde 100 hasta aproximadamente 5.000;
 - opcionalmente un polisiloxano, y
 - una cantidad suficiente de un componente endurecedor amino que tiene hidrógenos activos que pueden reaccionar con los grupos funcionales reactivos en el polisiloxano organofuncional para formar una red de polímero.