

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0706752-6 A2**

(22) Data de Depósito: 17/01/2007
(43) Data da Publicação: 05/04/2011
(RPI 2100)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 9/06
C08L 83/04
C09K 3/10

(54) Título: **COMPOSIÇÃO SELANTE CONTENDO CARGA DE NANOCOMPOSTOS INORGÂNICOS-ORGÂNICOS**

(30) Prioridade Unionista: 20/01/2006 US 11/336,760

(73) Titular(es): Momentive Performance Materials Inc.

(72) Inventor(es): David A. Williams, Edward J. Nesakumar, Indumathi Ramakrishnan, Vikram Kumar

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007001237 de 17/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/051261 de 02/05/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO SELANTE CONTENDO CARGA DE NANOCOMPOSTOS INORGÂNICOS-ORGÂNICOS Esta invenção refere-se a uma composição curável na temperatura ambiente contendo, inter alia, diorganopolisiloxanos e nanocompostos inorgânicos-orgânicos, a composição curada apresentando uma baixa permeabilidade a gases.



PI0706752-6

"COMPOSIÇÃO SELANTE CONTENDO CARGA DE
NANOCOMPOSTOS INORGÂNICOS-ORGÂNICOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a uma composição curável
5 na temperatura ambiente apresentando, quando curada, baixa
permeabilidade a gases.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As composições curáveis na temperatura ambiente
(RTC) são bem conhecidas pelo seu uso como selantes. Na fa-
10 bricação de unidades de vidro isolante (IGU), por exemplo,
os painéis de vidro são colocados em paralelo um com o ou-
tro, e selados na sua periferia de tal forma que o espaço
entre os anéis, ou o espaço interno, seja completamente fe-
chado. O espaço interno tipicamente é cheio com um gás ou
15 mistura de gases com baixa condutividade térmica, como por
exemplo, o argônio. As composições selantes de silicone atu-
ais curáveis na temperatura ambiente, embora sendo efetivas
até certo ponto, ainda têm somente uma habilidade limitada
para evitar a perda do gás isolante do seu espaço interno de
20 um IGU. Ao longo do tempo, o gás escapará reduzindo a efici-
ência do isolamento térmico do IGU no ponto de escape.

A adição de materiais de argila em polímeros é co-
nhecida na arte, mas no entanto, a incorporação de argilas
em polímeros poderá não produzir uma melhoria desejável nas
25 propriedades físicas, especialmente nas propriedades mecâni-
cas do polímero. Isto poderá ser devido, por exemplo, à fal-
ta de afinidade entre a argila e o polímero na interface, ou
nas extremidades, entre a argila e o polímero dentro do ma-

terial. A afinidade entre a argila e o polímero poderá melhorar as propriedades físicas do nanocomposto resultante, permitindo que o material de argila se disperse uniformemente através do polímero. A área superficial relativamente grande da argila, se for dispersada uniformemente, poderá produzir mais interfaces entre a argila e o polímero, e poderá posteriormente melhorar as propriedades físicas, através da redução da mobilidade das cadeias poliméricas nestas interfaces. Ao contrário, uma falta de afinidade entre a argila e o polímero poderá afetar adversamente a resistência e a uniformidade da composição por possuir bolsões concentrados de argila, ao invés da mesma estar uniformemente dispersada, através de todo o polímero. A afinidade entre as argilas e os polímeros é relacionada com o fato de que as argilas, por natureza, geralmente são hidrófilas, enquanto que os polímeros geralmente são hidrófobos.

Existe portanto uma necessidade por uma composição RTC com permeabilidade reduzida a gás, comparada com aquela das composições RTC conhecidas. Quando utilizadas como selantes de um IGU, uma composição RTC com permeabilidade reduzida a gás reterá o gás isolante entre os painéis durante um período mais longo de tempo, em comparação com aquele de uma composição RTC mais permeável, e portanto aumentará as propriedades de isolamento do IGU durante um período de tempo mais longo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção atual é baseada na descoberta de que um diorganopolisiloxano terminado em silanol combinado com uma

carga de um certo tipo após a cura apresentará uma permeabilidade reduzida a gases. A composição é especialmente adequada para uso como um selante onde as propriedades de barreira de vapor elevada, juntamente com características desejadas de maciez, capacidade de processamento e elasticidade,
5 são critérios importantes de desempenho.

De acordo com a invenção atual, é apresentada uma composição curável, composta de:

a) pelo menos um diorganopolisiloxano com terminação em silanol;
10

b) pelo menos um reticulador para o diorganopolisiloxano com terminação em silanol;

c) pelo menos um catalisador para a reação de reticulação;

15 d) uma quantidade de melhoria de barreira de vapor pelo menos de um nanocomposto inorgânico-orgânico; e, opcionalmente,

e) pelo menos um polímero sólido tendo uma permeabilidade a gás que é menor do que a permeabilidade do diorganopolisiloxano reticulado;
20

Quando utilizado como barreira de vapor, por exemplo, na fabricação de um IGU, a composição mencionada anteriormente reduz a perda de gás e assim sendo, produz uma vida em serviço mais longa do artigo no qual ela é empregada.

25 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A fig. 1 é uma apresentação gráfica dos dados de permeabilidade para as composições selantes do exemplo comparativo 1 e dos exemplos 1 e 2.

A fig. 2 é uma apresentação gráfica dos dados de permeabilidade para as composições selantes dos exemplos comparativos 2 e 3.

A fig. 3 é uma apresentação gráfica dos dados de permeabilidade para as composições selantes do exemplo comparativo 3 e dos exemplos 4 e 5.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A composição selante curável da invenção atual é obtida misturando-se pelo menos um diorganopolisiloxano com terminação em silanol; b) pelo menos um reticulador para o diorganopolisiloxano com terminação em silanol; c) pelo menos um catalisador para a reação de reticulação; d) uma quantidade de aumento de barreira de vapor pelo menos de um nanocomposto inorgânico-orgânico; e, opcionalmente, e) pelo menos um polímero sólido tendo uma permeabilidade a gás que é menor do que a permeabilidade do diorgano- polisiloxano reticulado, a composição, após a cura, apresentando uma baixa permeabilidade a gases.

As composições da invenção são úteis para a fabricação de selantes, revestimentos, adesivos, gaxetas, e semelhantes, e são especialmente adequadas para uso em selantes que se destinam as unidades de vidros isolantes.

Quando descrevendo a invenção, os seguintes termos têm os seguintes significados, a não ser que seja indicado de outra forma.

Definições

O termo "esfoliação" utilizado aqui descreve um processo onde pacotes de plaquetas de nanoargila são separa-

das umas das outras em uma matriz polimérica. Durante a esfoliação, as plaquetas na região mais externa de cada pacote são clivadas, expondo mais plaquetas para a separação.

O termo "galeria" utilizado aqui descreve o espaço entre as camadas paralelas de plaquetas de argila. O espaçamento das galerias é alterado, dependendo da natureza da molécula ou do polímero que ocupa o espaço. Um espaço entre as camadas entre as plaquetas de nanoargila individuais varia, outra vez dependendo do tipo de moléculas que ocupam o espaço.

O termo "intercalante" utilizado aqui inclui qualquer composto inorgânico ou orgânico capaz de penetrar na galeria da argila e ligar-se na sua superfície.

O termo "intercalado" utilizado aqui designa um complexo de argila-químico onde o espaçamento da galeria da argila aumentou devido ao processo de modificação da superfície. Nas condições apropriadas de temperatura e de tração, um intercalado é capaz de ser esfoliado em uma matriz de resina.

Conforme utilizado aqui, o termo "intercalação" refere-se a um processo para a formação de um intercalado.

A expressão "nanoparticulado inorgânico" usada aqui descreve um material inorgânico em camadas, por exemplo, argila, com uma ou mais dimensões, como comprimento, largura ou espessura, na faixa de tamanho de nanômetros o qual é capaz de sofrer uma troca de íons.

A expressão "baixa permeabilidade a gases" conforme aplicado na composição curada desta invenção, deve ser

entendido como significando um coeficiente de permeabilidade de argônio não maior do que cerca de 900 barres (1 barrer = 10^{-10} (STP)/cm seg (cm HG)) medido de acordo com o método de volume variável em pressão constante em uma pressão de 100
5 psi (689 kPa) e uma temperatura de 25 ° C.

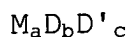
A expressão "argila modificada" utilizada aqui designa um material de argila, por exemplo, nanoargila, que foi tratado com um composto inorgânico ou orgânico e que é capaz de sofrer reações de troca de íons com os cátions pre-
10 sentes nas superfícies entre as camadas da argila.

O termo "nanoargila" utilizado aqui descreve materiais de argila que possuem uma morfologia única com uma dimensão estando na faixa de nanômetros. As nanoargilas podem formar complexos químicos com um intercalante que se liga
15 ionicamente nas superfícies entre as camadas, constituindo as partículas de argila. Esta associação de intercalantes de partículas de argila resulta em um material que é compatível com vários tipos diferentes de resinas hospedeiras, permitindo que a carga de argila se disperse nas mesmas.

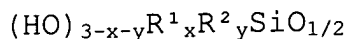
20 Conforme utilizado aqui, o termo "nanopartícula" refere-se a tamanhos de partícula, geralmente determinados pelo diâmetro, menores do que cerca de 1000 nm.

Conforme utilizado aqui, o termo "plaquetas" refere-se às camadas individuais do material em camadas.

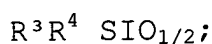
25 A composição curável da invenção atual inclui pelo menos um diorganopolisiloxano terminado em silanol. Os diorganopolisiloxanos terminados em silanol adequados incluem aqueles da fórmula geral:



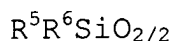
onde "a" é 2, e "b" é igual ou maior do que 1 e "c" é zero ou positivo; M é



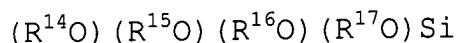
5 onde "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, condicionado à limitação de $x + y$ ser menor do que ou igual a 2, R^1 e R^2 cada um deles independentemente, é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; D é



10 onde R^3 e R^4 cada um deles é independentemente um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; e D' é



15 Onde R^5 e R^6 cada um deles independentemente é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono. Reticuladores adequados para o diorganopolisiloxano com terminação em silanol presente na composição da invenção incluem os alquil silicatos da fórmula geral:



20 onde R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{17} cada um deles, independentemente, é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono. Os reticuladores deste tipo incluem n-propil silicato, tetraetilortosilicato e metiltrimetoxisilano e compostos alcoxisilano alquil substituídos semelhantes,
25 e semelhantes.

Catalisadores adequados para a reação de reticulação do diorganopolisiloxano com terminação em silanol podem ser quaisquer daqueles conhecidos como sendo úteis para fa-

cilitar a reticulação de tais siloxanos. O catalizador pode ser um composto contendo metal ou não metálico. Exemplos de compostos contendo metal úteis, incluem aqueles de estanho, titânio, zircônio, chumbo, ferro cobalto, antimônio, manganes, bismuto e zinco.

Em uma realização da invenção atual, os compostos contendo estanho úteis como catalisadores de reticulação incluem: dibutilestanhodilaurato, dibutilestanhodiacetato, dibutilestanhodimetóxido, estanhooctoato, isobutil-estanho-triceroato, dibutilestanhoóxido, dibutilestanho óxido solúvel, dibutilestanho bis-diisooctilftalato, bis-tripropoxisilil dioctilestanho, dibutilestanho bis-acetilacetona, dibutilestanho dióxido silitado, carbometoxifenil estanho tris-uberato, isobutilestanho triceroato, dimetilestanho dibutirato, dimetil estanho di-neodecanoato, trietil-estanho tartarato, dibutilestanho dibenzoato, oleato de estanho, naftenato de estanho, butilestanhotri-2-etilexilexoato, estanhobutirato, diorganoestanho bis β -dicetonatos, e semelhantes. Catalisadores contendo titânio úteis incluem: compostos de titânio quelados, por exemplo, 1,3-propanodioxititânio bis(etilacetoacetato), diisopropoxititânio bis(etilacetoacetato), e tetraalquil titanatos, como por exemplo, tetra n-butil titanato e tetra-isopropil titanato. Ainda em outra realização da invenção atual, o diorganoestanho bis β -dicetonato é utilizado para facilitar a reticulação em composição selante de silicone.

O nanocomposto inorgânico-orgânico (d) da invenção atual é composto pelo menos de um componente inorgânico que

é um nanoparticulado inorgânico em camadas e pelo menos um componente orgânico que é um organopolisiloxano amônio quaternário.

O nanoparticulado inorgânico da invenção atual pode ser natural ou sintético como a argila esmectita, e deve ter certas propriedades de troca de íons, conforme as argilas esmectitas, rectorita, vermiculita, ilita, micas e seus análogos sintéticos, incluindo laponita, mica-montmorilonita sintética e mica tetrasilicica.

Os nanoparticulados podem possuir uma dimensão lateral máxima média (largura) em uma primeira realização, entre cerca de 0,01 μm e cerca de 10 μm , em uma segunda realização, entre cerca de 0,05 μm e cerca de 2 μm , e em uma terceira realização, entre cerca de 0,1 μm e cerca de 1 μm . A dimensão vertical máxima média (espessura) dos nanoparticulados geralmente pode variar em uma primeira realização, entre cerca de 0,5 nm e cerca de 10 nm, e em uma segunda realização, entre cerca de 1 nm e cerca de 5 nm.

Materiais de nanoparticulados inorgânicos úteis da invenção incluem filosilicatos naturais ou sintéticos, especialmente argilas esmectitas, tais como montmorilonita, montmorilonita de sódio, montmorilonita de cálcio, montmorilonita de magnésio, nontronita, beidelita, volconscoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, quenialita, soboquita, svindordita, stevensita, talco, mica, caulinita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, ou hidrotalcitas, minerais de mica, tais como ilita e minerais misturados em camadas de ilita/esmectita, tais como rectorita, taroso-

vita, lediquita e misturas de ilitas com um ou mais dos minerais de argila mencionados acima. Qualquer material em camadas dilatável que absorva de forma suficiente as moléculas orgânicas para aumentar o espaço entre as camadas entre pla-

5 quetas adjacentes de filosilicatos em pelo menos cerca de 5 angstroms, ou pelo menos cerca de 10 angstroms, (quando o filosilicato é medido a seco) podem ser usados na produção do nanocomposto inorgânico- orgânico da invenção.

O nanoparticulado inorgânico modificado da inven-

10 ção é obtido através de contato de quantidades de particu- dos inorgânicos em camadas possuindo cátions intercambiáveis, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , e Mg^{2+} , com pelo menos um organopolisiloxano contendo amônio. O particulado modificado resultante é um nanocomposto inorgânico-

15 orgânico (d) possuindo íons intercalados de amônio organopolisiloxano.

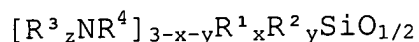
O organopolisiloxano contendo amônio deverá conter pelo menos um grupo amônio e pode conter dois ou mais grupos amônio. Os grupos amônio quaternários podem ser colocados

20 nas extremidades do terminal do organopolisiloxano e/ou ao longo da estrutura básica do siloxano. Uma classe de organopolisiloxano contendo amônio útil tem a fórmula geral:

$$\text{M}_a\text{D}_b\text{D}'_c$$

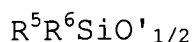
onde "a" é 2, "b" é igual ou maior do que 1 e "c" é zero ou positivo; M é

25



onde "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, na condição da limitação de $x+y$ ser menor do que ou igual a 2, "z" é 2,

R^1 e R^2 cada um deles, independentemente, é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; R^3 é escolhido do grupo consistindo de H e um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; R^4 é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; D é



onde R^5 e R^6 cada um deles é independentemente um grupo de hidrocarbonetos monovalentes de até 60 átomos de carbono; e D' é

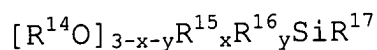


onde R^7 e R^8 cada um deles é independentemente um grupo de hidrocarbonetos monovalente contendo amina com a fórmula geral:



15 onde "a" é 2, R^9 é escolhido do grupo consistindo de H e um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; R^{10} é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos;

Em outra realização da invenção atual, o organopolisiloxano contendo amônio é $R^{11}R^{12}R^{13}N$, onde R^{11} , R^{12} , e R^{13} cada um deles é independentemente um alcoxi silano ou um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos. A fórmula geral para o alcoxi silano é



25 onde "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, condicionado ao limite de $x + y$ ser menor do que ou igual a 2; R^{14} é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 30 carbonos; R^{15} e R^{16} são independentemente grupos de hidrocarbonetos mono-

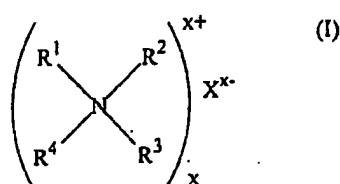
valentes escolhidos de até 60 carbonos; R^{17} é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; Compostos adicionais úteis para modificarem o componente inorgânico da invenção atual são compostos de amina ou o íon correspondente de amônio com a estrutura $R^{18}R^{19}R^{20}N$, onde R^{18} , R^{19} , e R^{20} são independentemente um grupo alquila ou alquenila de até 30 átomos de carbono, cada um deles é independentemente um grupo alquila ou alquenila de até 20 átomos de carbono em outra realização, que poderá ser a mesma ou diferente. Ainda em outra realização, a molécula orgânica é uma amina terciária de cadeia longa, onde R^{18} , R^{19} e R^{20} cada um deles é independentemente uma alquila ou alquenila de 14 carbonos a 20 carbonos.

As composições de nanoparticulado inorgânico em camadas da invenção atual não necessitam ser convertidas em uma forma de troca de prótons. Tipicamente, a intercalação de um íon de amônio organopolisiloxano no material de nanoparticulado inorgânico em camadas é feita por intermédio de troca de cátions, utilizando-se processos com solventes e isentos de solventes. Nos processos com base em solvente, o componente de amônio organopolisiloxano é colocado em um solvente que é inerte em relação à reação de polimerização ou acoplamento. Solventes especialmente adequados são água ou água-etanol, água-acetona e sistemas de co-solventes polares em água semelhantes. Após a remoção do solvente, é obtido o concentrado de particulado intercalado. No processo isento de solvente, usualmente é requerido um misturador de alto cisalhamento para executar a reação de intercalação. O

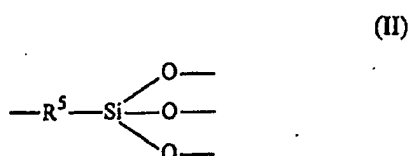
nanocomposto inorgânico- orgânico poderá estar em suspensão, gel, pasta ou na forma sólida.

Uma classe específica de organopolisiloxanos contendo amônio é aquela descrita na patente americana de número 5.130.396, o teor integral da qual é incorporado aqui como referência e pode ser preparado a partir de materiais conhecidos, incluindo aqueles que são disponíveis comercialmente.

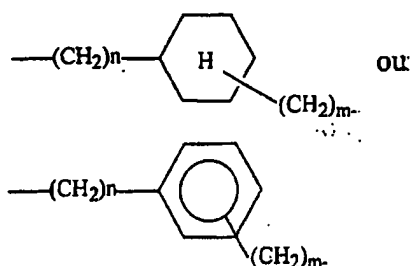
Os organopolisiloxanos contendo amônio da patente americana de número 5.130.396 são representados pela fórmula geral:



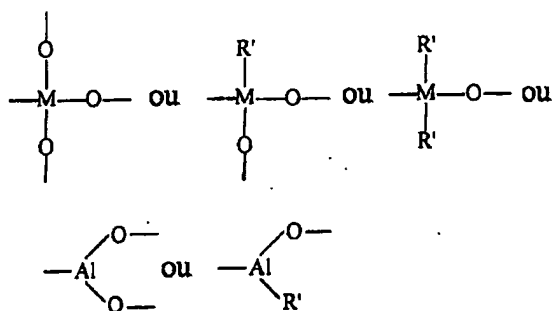
na qual R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e representam um grupo da fórmula:



na qual os átomos de nitrogênio em (I) são ligados aos átomos de silício em (II) através dos grupos R^5 e R^5 representa um grupo alquilenos com 1 a 10 átomos de carbono, um grupo cicloalquilenos com 5 a 8 átomos ou uma unidade da fórmula geral:



nas quais n é um número de 1 a 6 e indica o número de grupos metileno na posição de nitrogênio e m é um número de 0 a 6 e as valências livres dos átomos de oxigênio ligados no átomo de silício são saturadas conforme nos esqueletos de sílica
 5 pelos átomos de silício de outros grupos da fórmula (II) e/ou com os átomos de metal de uma ou mais das ligações reticuladas



nas quais M é um átomo de silício, titânio ou zircônio e R' é um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 5 átomos de carbono e a relação entre os átomos de silício dos grupos da
 10 fórmula (II) e os átomos de metal nas ligações é 1:0 e nas quais R^3 é igual a R^1 ou R^2 , ou hidrogênio, ou um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila de 5 a 8 átomos de carbono ou é o grupo
 15 benzila, e R^4 é igual a hidrogênio, ou um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 20 átomos de carbono ou é um grupo cicloalquila, benzila, alquila, propargila, cloroetila, hidroxietila, ou cloropropila consistindo de 5 a 8 átomos de

carbono e X é um anion com a valência de x igual a 1 a 3 e é escolhido do grupo de halogeneto, hipoclorito, sulfato, sulfato de hidrogênio, nitrito, nitrato, fosfato, fosfato dihidrogênio, fosfato de hidrogênio, carbonato, carbonato de hidrogênio, hidróxido, clorato, perclorato, cromato, dicromato, cianeto, cianato, rodaneto, sulfeto, sulfeto de hidrogênio, seleneto, telureto, borato, metaborato, azida, tetrafluorborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, trifluoroacetato, tricloroacetato ou benzoato.

Os compostos de organopolisiloxano contendo amônio descritos aqui são partículas com formato macroscopicamente esférico com um diâmetro de 0,01 a 3,0 mm, uma área superficial específica de 0 a 1000 m², um volume específico de poros de 0 a 5,0 ml/g, uma densidade volumétrica de 50 a 1.000 g/litro, assim como uma base de substância seca em relação ao volume de 50 a 750 g/litro.

Um método de preparação de um organopolisiloxano contendo amônio envolve a reação de um aminosilano primário, secundário, ou terciário, possuindo pelo menos um grupo alcoxila hidrolisável, com água, opcionalmente na presença de um catalisador, para produzir a hidrólise e a condensação subsequente do silano e produzir o organopolisilano com terminação em amina o qual posteriormente é quaternizado com um reagente de quaternização apropriado, como um ácido mineral e/ou um halogeneto de alquila para produzir o organopolisiloxano contendo amônio. Um método deste tipo é descrito na patente americana de número 5.130.396 mencionada anteri-

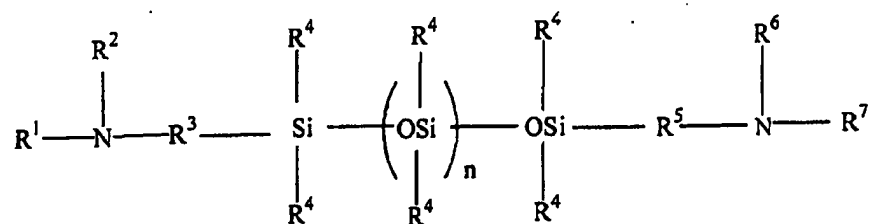
ormente. A este respeito, a patente americana de número 6.730.766, os teores integrais das quais são incorporados aqui como referência, descrevem processos para a fabricação de polisiloxanos quaternizados através da reação de polisi-
 5 loxano epóxi-funcional.

Em uma variação deste método, o aminosilano primário, secundário ou terciário que possui um grupo alcóxila hidrolisável é quaternizado antes das reações de hidrólise e condensação, produzindo o organopolisiloxano. Por exemplo, o
 10 cloreto de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetil- amônio contendo amônio, o cloreto de N-trimetoxisililpropil -N,N,N-tri-n-butilamônio, e o cloreto de trialcoxissilano octadecil-dimetil(3-trimetiloxissililpropil) amônio contendo amônio disponível comercialmente (disponível da Gelest, Inc.) após
 15 a sua hidrólise/condensação, produzirá o organo- polisiloxano contendo amônio para uso aqui.

Outro aminosilano terciário adequado útil para a preparação de organopolisiloxanos contendo amônio inclui tris(trietoxissililpropil)amina,
 20 tris(trimetoxissililpropil)amina,
 tris(dietoximetilsililpropil)amina,
 tris(tripropoxissililpropil)amina,
 tris(etoxidimetilsililpropil)amina,
 tris(trietoxifenilsililpropil)amina, e semelhan-
 25 tes.

Ainda outro método para a preparação de organopolisiloxano contendo amônio requer a quaternização de um organopolisiloxano contendo uma amina primária, secundária

ou terciária com um reagente de quaternização. Organopolisiloxanos contendo amina úteis incluem aqueles da fórmula geral:

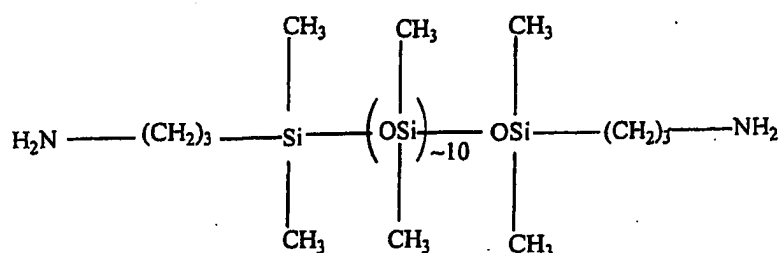


onde R^1 , R^2 , R^6 , e R^7 cada um deles independentemente é H, hidrocarbila de até 30 átomos de carbono, por exemplo, alquila, cicloalquila, arila, alcarila, aralquila, etc, ou R^1 e R^2 em conjunto ou R^6 e R^7 em conjunto formam um grupo de ponte divalente de até 12 átomos de carbono e, R^3 e R^5 cada um deles independentemente é um grupo de ponte de hidrocarbonetos divalente de até 30 átomos de carbono, opcionalmente contendo um ou mais átomos de oxigênio e/ou nitrogênio na cadeia, por exemplo, alquileno de cadeia linear ou ramificada de 1 a 8 carbonos, tais como $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, etc, cada R^4 independentemente, é um grupo alquila, e n é de 1 a 20 e vantajosamente é 6 a 12.

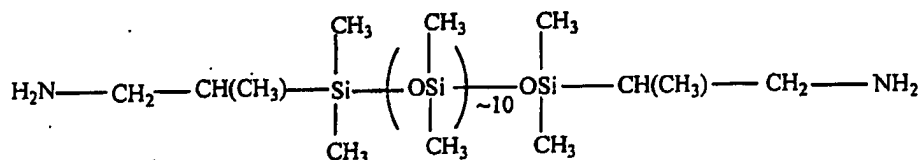
Estes e organopolisiloxanos contendo amina semelhantes podem ser obtidos através de procedimentos conhecidos e convencionais, por exemplo, através da reação de uma amina olefínica como alilamina com um polidiorganosilicano possuindo ligações Si-H na presença de um catalisador de hidrosilação, como por exemplo, um catalisador de hidrosilação

contendo platina, conforme descrito na patente americana de número 5.026.890, o teor integral da qual é incorporado aqui como referência.

Organopolisiloxanos contendo amina específicos que
5 são úteis para a preparação dos organopolisiloxanos contendo amônio aqui incluem a mistura comercial de



e



Opcionalmente, a composição curável aqui também pode conter pelo menos um polímero sólido (e) tendo uma permeabilidade a gás que é menor do que a permeabilidade do di-
10 organopolisiloxano reticulado. Polímeros adequados incluem polietilenos, tais como polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE); polipropileno (PP), poliisobutileno
15 (PIB), acetato de polivinila (PVAc), álcool polivinílico (PVOH), poliestireno, policarbonato, poliéster, tais como,

polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), polietileno naftalato (PEN), polietileno tereftalato modificado por glicol (PETG); cloreto de polivinila (PVC), cloreto de polivinilideno, fluoreto de polivinilideno, poliuretana termoplástica (TPU), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA), fluoreto de polivinila (PVF), poliamidas (náilons), polimetil-penteno, poliimida (PI), polieterimida (PEI), poliéter éter cetona (PEEK), polisulfona, poliéter sulfona, etileno cloro-trifluoretileno, politetrafluoretileno (PTFE), acetato de celulose, butirato de acetato de celulose, cloreto de polivinila plastificado, ionômeros (Surtyn), sulfeto de polifenileno (PPS), anidrido estireno-maleico, óxido de polifenileno modificado (PPO), e semelhantes e misturas dos mesmos.

15 O polímero opcional também pode ser elastomérico em natureza, exemplos incluindo, mas não limitados à borracha de etileno-propileno (EPDM), polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretana (TPU), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEEBs),
20 polimetilfenil siloxano (PMPS), e semelhantes.

Estes polímeros opcionais podem ser misturados sozinhos ou em combinações ou na forma de copolímeros, por exemplo, misturas de policarbonato-ABS, misturas de policarbonato poliéster, polímeros enxertados, tais como, polietilenos enxertados com silano, e poliuretanas enxertadas com silano.

Em uma realização da invenção atual, a composição curável contendo um polímero escolhido do grupo consistindo

de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno linear de densidade baixa (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), e misturas dos mesmos. Em outra realização da invenção, a composição curável tem um polímero escolhido do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno linear de densidade baixa (LLDPE), e misturas dos mesmos. Ainda em outra realização da invenção atual, o polímero opcional é um polietileno linear de densidade baixa (LLDPE).

A composição selante curável pode conter uma ou mais cargas diferentes além do componente de nanocomposto inorgânico orgânico (d). Cargas adicionais adequadas para o uso aqui incluem carbonatos de cálcio precipitados e coloidais, que foram tratados com compostos, tais como o ácido esteárico ou éster estearato; sílicas de reforço, tais como sílicas defumadas, sílicas precipitadas, silicato gels e sílicas hidrofobizadas e sílica gels; quartzo moído e trituração, alumina, hidróxido de alumínio, hidróxido de titânio, terra diatomácea, óxido de ferro, negro de fumo, grafite, mica, talco, e semelhantes, e misturas dos mesmos.

A composição selante curável da invenção atual também pode incluir um ou mais alcóxissilanos como promotores de adesão. Promotores de adesão úteis incluem N-2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxissilano, γ -aminopropiltriethoxissilano, γ -aminopropiltrimethoxissilano, aminopropiltrimethoxissilano, bis- γ -trimethoxissililpropil)amina, N-fenil- γ -aminopropiltrimethoxissilano,

triaminofuncionaltrimetoxisilano, γ -
 aminopropilmetildietoxisilano,
 γ -aminopropilmetildietoxisilano, metacriloxipro-
 pil- trimetoxisilano,
 5 metilaminopropiltrimetoxisilano, γ -
 glicidoxipropiletildimetoxisilano,
 γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxietil-
 trimetoxisilano,
 β -(3,4-epoxicicloexil)propiltrimetoxisilano, β -
 10 (3,4-epoxicicloexil)etilmetildimetoxisilano, isocianatopro-
 piltriethoxisilano,
 isocianatopropilmetildimetoxisilano, β -cianoetil-
 trimetoxisilano,
 γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -
 15 metacriloxipropilmetildimetoxisilano,
 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, e N-etil-
 3- trimetoxisilil-2-metilpropanamina, e semelhantes. Em uma
 realização, o promotor de adesão pode ser uma combinação de
 n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano e 1,3,5-
 20 tris(trimetoxisililpropil)isocianurato.

As composições da invenção atual também podem in-
 cluir um ou mais tensoativos não iônicos, tais como polietí-
 leno glicol, polipropileno glicol, óleo de rícino etoxilado,
 etoxilato de ácido oleico, alquilfenol etoxilatos, copolíme-
 25 ros de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) e co-
 polímeros de silicones e poliéteres (copolímeros de silicone
 poliéter), copolímeros de silicones e copolímeros de óxido
 de etileno e óxido de propileno e misturas dos mesmos.

As composições selantes curáveis da invenção atual podem incluir ainda outros ingredientes que são utilizados convencionalmente em composições contendo silicone RTC tais como corantes, pigmentos, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes de UV, biocidas, etc, em quantidades conhecidas e convencionais, desde que eles não interfiram com as propriedades desejadas para as composições curadas.

As quantidades de diorganopolisiloxano terminados com silanol, reticuladores, catalisadores de reticulação, nanocompostos inorgânicos-orgânicos, polímeros sólidos opcionais de permeabilidade a gás mais baixa do que os diorganopolisiloxanos reticulados, cargas opcionais diferentes do nanocomposto inorgânico-orgânico, promotores de adesão opcionais e tensoativos iônicos opcionais podem variar largamente e, vantajosamente, podem ser escolhidos entre as faixas indicadas na tabela que se segue. As composições curáveis aqui contêm nanocompostos inorgânicos-orgânicos em uma quantidade, é claro, que aumenta as suas propriedades de barreira de vapor.

TABELA 1: Faixas de quantidades (percentagens por peso) de componentes da composição curável da invenção

Componentes da Composição curável	Primeira faixa	Segunda faixa	Terceira faixa
Diorganopolisiloxano terminado em silanol	50-99	70-99	80-85
Reticulador	0,1-10	0,3-5	0,5-1,5
Catalisador de reticulação	0,001-1	0,003-0,5	0,005-0,2

Nanocomposto	inorgânico-	0,1-50	10-30	15-20
orgânico				
Polímero sólido de permeabi-		0-50	5-40	10-35
lidade a gás menor do que o				
diorganopolisiloxano reticu-				
lado				
Carga diferente do nanocom-		0-90	5-60	10-40
posto inorgânico-orgânico				
Promotor de adesão de silano		0-20	0,1-10	0,5-2
Tensoativo iônico		0-10	0,1	0,5-0,75

As composições curáveis aqui podem ser obtidas através de procedimentos que são bem conhecidos na arte, por exemplo, mistura em fusão, mistura por extrusão, mistura em solução, mistura a seco, mistura em um misturador Banbury, etc, na presença de umidade, para produzir uma mistura substancialmente homogênea.

De preferência, os métodos de mistura dos polímeros de diorganopolisiloxano com polímeros poderá ser feita através do contato dos componentes em um misturador ou outros meios de mistura físicos, seguido por mistura em fusão em um extrusor. Alternativamente, os componentes podem ser misturados em fusão diretamente em um extrusor Brabender ou qualquer outro meio de mistura em fusão.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLO COMPARATIVO 1 E EXEMPLOS 1-2

O nanocomposto inorgânico-orgânico foi preparado primeiramente colocando-se 10 g de siloxano terminado em a-

minopropil ("GAP 10", comprimento do siloxano de 10, da GE Silicones, Waterford, USA) em um frasco com fundo redondo com um só pescoço de 100 ml e adicionando-se 4 ml de metanol disponível da Merck. Foram adicionados muito lentamente 2,2
5 ml de HCl concentrado com agitação. A agitação foi continuada durante 10 minutos. Foram adicionados 900 ml de água em 2.000 ml de um frasco com fundo redondo com três pescoços equipado com condensador e agitador mecânico no topo. Foram adicionados 18 g de argila Cloisite Na⁺ (montmorilonita natural disponível da Southern Clay Products) na água muito
10 lentamente com agitação (velocidade de agitação de aproximadamente 250 rpm). A solução de cloreto de amônio (preparada acima) foi então adicionada muito lentamente na mistura de argila-água. A mistura foi agitada durante 1 hora e deixada
15 em repouso durante a noite. A mistura foi filtrada através de um funil Buckner e o sólido obtido foi colocado em suspensão com 800 ml de metanol, agitado durante 20 minutos e então a mistura foi filtrada. O sólido foi secado em um forno a 80 ° C durante aproximadamente 50h.

20 Para produzir 2,5% em peso de nanocomposto, foram introduzidos 224,25 g de OMCTS (octametilciclotetrasiloxano) e 5,75 g de argila modificada GAP 10 (o nanocomposto inorgânico-orgânico preparado acima) em um frasco de fundo redondo com três pescoços equipado com agitador no topo e condensador.
25 A mistura foi agitada a 250 rpm durante 6h na temperatura ambiente. A temperatura foi aumentada para 175 ° C enquanto se continuava a agitação. Foram adicionados 0,3 g de CsOH em 1 ml de água no vaso da reação através de um septo.

Depois de 15 minutos, começou a polimerização de OMCTS e foram adicionados 0,5 ml de água com 0,5 ml de água adicional sendo adicionada depois de 5 minutos. Foram continuados o aquecimento e a agitação durante 1 hora após o que foram adicionados 0,1 ml de ácido fosfórico para a neutralização. O pH da mistura da reação foi determinado depois de 30 minutos. Foram continuados a agitação e o aquecimento durante outros 30 minutos e o pH da mistura da reação foi determinado outra vez para assegurar-se a neutralização completa. Foi executada a destilação dos cíclicos a 175 ° C e a mistura foi posteriormente resfriada até a temperatura ambiente.

O mesmo procedimento foi seguido com 5% em peso de argila modificada GAP 10.

Foram seguidos os procedimentos de polimerização in situ com 2,5% em peso e 5% em peso (ver tabela 1) de argilas modificadas GAP 10 (preparadas acima). Os polímeros in situ com quantidades diferentes de argila foram então utilizados para produzir chapas curadas como se segue a: polidimetilsiloxanos com terminação em silanol in situ (PDMS), (Silanol 5000, polidimetilsiloxano com terminação em silano, de 5000 cs nominal e Silanol 50.000, um polidimetilsiloxano de 50.000 cs nominal, ambos disponíveis da Gelest, Inc.) As formulações de argila modificada GAP 10 foram misturadas com o reticulador NPS (n-propil silicato, disponível da Gelest, Inc.) e o catalisador DBTO solubilizado (dibutil estanho óxido solubilizado, disponível da GE silicones, Waterford, USA) utilizando-se um misturador manual durante 5-7 minutos com as bolhas de ar sendo removidas através de vácuo. A mis-

tura foi então derramada em um molde de formação de chapa de teflon e mantida durante 24h nas condições ambientes (a 25 ° C e 50% de umidade). As chapas parcialmente curadas foram removidas do molde depois de 24h e mantidas na temperatura ambiente durante sete dias para a cura completa.

Tabela 1

	gramas	% peso NPS	% peso DBTO
Exemplo Comparativo	50	2	1,2
Exemplo 1: Silanol in-situ com 2,5% em peso de argila modificada	50	2	1,2
Exemplo 2: Silanol in-situ com 5% em peso de argila modificada	50	2	1,2

A permeabilidade do argônio foi medida utilizando-se um equipamento de medição de permeabilidade de gás. A permeabilidade do argônio foi medida utilizando-se um equipamento de medição de permeabilidade de gás de acordo com os exemplos anteriores. As medições foram baseadas no método de volume variável a uma pressão de 100 psi (689 kPa) e a uma temperatura de 25 ° C. As medições foram repetidas em condições idênticas 2 - 3 vezes para se assegurar a sua reprodutibilidade.

Os dados de permeabilidade para o exemplo comparativo 1 e para os exemplos 1 e 2 são apresentados graficamente na figura 1.

EXEMPLO COMPARATIVO 2 E EXEMPLO 3

O exemplo 3 (ver a tabela 2) foi preparado misturando-se 45 g de PDMS e 5 g de argila modificada GAP

(preparada acima) e foram seguidos procedimentos de polimerização in situ semelhantes, misturando-se 2% em peso de NPS, e 1,2% em peso de DNTD, utilizando-se um misturador manual durante 5-7 minutos com as bolhas de ar sendo removidas através de vácuo. Cada mistura foi entornada em um molde de formação de chapa de teflon e mantida durante 24h nas condições ambientais (25 ° C e 50% de umidade) para curar parcialmente os componentes PDMS. As chapas parcialmente curadas foram removidas do molde depois de 24h e mantidas na temperatura ambiente durante 7 dias para a cura completa.

Tabela 2

		gramas	% peso	% peso
			NPS	DBTO
Exemplo comparativo 2: Mistura de silanol	50	2	1,2	
Exemplo 3: Silanol in-situ com 5% em peso de argila modificada	50	2	1,2	

A permeabilidade do argônio foi medida utilizando-se um equipamento de medição de permeabilidade do gás de acordo com os exemplos anteriores. A permeabilidade do argônio foi medida utilizando-se um equipamento de medição de permeabilidade do gás conforme os exemplos anteriores. As medições foram baseadas no método de volume variável a uma pressão de 100 psi (689 kPa) e em uma temperatura de 25 ° C. As medições foram repetidas sob condições idênticas 2 - 3 vezes para se assegurar a sua reprodutibilidade.

Os dados de permeabilidade para o exemplo comparativo 2 e exemplo 3 são apresentados graficamente na figura

2.

EXEMPLO COMPARATIVO 3 E EXEMPLOS 4 E 5

O nanocomposto inorgânico-orgânico dos exemplos 4 e 5 foi preparado introduzindo-se 15 g de cloreto de octadecil- dimetil (3-trimetoxisilil propil) amônio (disponível da Gelest, Inc.) em um becher de 100 ml e adicionando-se lentamente 50 ml de metanol (disponível da Merck). 30 g de Cloi- site 15A ("C-15A", uma argila de montmorilonita modificada com 125 miliequivalentes de cloreto de amônio de dimetil se-
10 bo desidrogenado por 100 g de argila, disponível da Southern Clay Products) foi adicionada muito lentamente a um becher de 5 litros contendo uma solução de água:metanol (proporção de 1:3, 3,5 litros) e equipado com um agitador mecânico de topo que agitou a mistura com uma velocidade de aproximada-
15 mente 400 rpm. A agitação foi continuada durante 12h. O cloreto de octadecil dimetil (3- trimetoxisililpropil) amônio (preparado acima), foi então adicionado muito lentamente. A mistura foi agitada durante 3h. Posteriormente, a mistura foi filtrada através de um funil Buckner e o sólido obtido
20 foi colocado em suspensão com uma solução de água:metanol (1:3 várias vezes, antes de ser filtrado outra vez. O sólido foi secado em um forno a 80 ° C durante aproximadamente 50h.

As misturas indicadas acima foram então utilizadas para a produção de chapas curadas conforme se segue: formu-
25 lações de argila modificada por PDMS-sililpropil foram misturadas com NPS e DBTO, conforme listado na tabela 3, utilizando-se um misturador manual durante 5-7 minutos com as bolhas de ar sendo removidas através de vácuo. Cada mistura

foi entornada em um molde de formação de chapa de teflon e mantida durante 24h nas condições do meio ambiente (a 25 ° C e 50% de umidade) para curar parcialmente os componentes de PDMS. As chapas parcialmente curadas foram removidas do molde depois de 24h e mantidas na temperatura ambiente durante 7 dias para a cura completa.

Tabela 3

	gramas	% NPS	peso DBTO
Exemplo comparativo 3: Mistura de silanol	50	2	1,2
Exemplo 4: Mistura de silanol com 5 phr de argila modificada por sililpropil	50	2	1,2
Exemplo 5: Mistura de silanol com 10 phr de argila modificada por sililpropil	50	2	1,2

A permeabilidade do argônio foi medida utilizando-se um equipamento de medição de permeabilidade de gás conforme os exemplos anteriores. A permeabilidade do argônio foi medida utilizando-se um equipamento de medição de permeabilidade de gás conforme os exemplos anteriores. As medições foram baseadas no método de volume variável a 100 psi (689 kPa) e em uma temperatura de 25 ° C. As medições foram repetidas sob condições idênticas 2 - 3 vezes para se assegurar a sua reprodutibilidade.

Os dados de permeabilidade para o exemplo comparativo 3 e os exemplos 4 e 5 são apresentados graficamente na

figura 3.

Os dados de permeabilidade são apresentados graficamente nas figuras 1, 2 e 3. Conforme mostrado nos dados, a permeabilidade no caso das composições selantes curadas da invenção (exemplos 1 e 2 da figura 1, exemplo 3 da figura 2 e exemplos 4 e 5 da figura 3) foi significativamente menor do que das composições selantes curadas fora do escopo da invenção (exemplos comparativos 1-3 das figuras 1-3, respectivamente). Em todos, embora os coeficientes de permeabilidade de argônio das composições selantes dos exemplos comparativos 1, 2 e 3 excedesse 950 barres, aqueles dos exemplos 1-3, 4 e 5 ilustrativos das composições selantes desta invenção não excederam a 875 barrers e em alguns casos, estavam bem abaixo deste nível de coeficiente de permeabilidade de argônio (ver, especialmente, os exemplos 2, 4 e 5).

Embora a realização preferida da invenção atual tenha sido ilustrada e descrita em detalhes, várias modificações, por exemplo, componentes, materiais e parâmetros, ficarão aparentes para aqueles adestrados na arte, e pretende-se cobrir todas essas modificações e alterações nas reivindicações anexas, que fazem parte do escopo desta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição selante curável, **CARACTERIZADA** pelo fato de ser composta do seguinte:

5 a) pelo menos um diorganopolisiloxano com terminação em silanol;

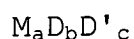
b) pelo menos um reticulador para o diorganopolisiloxano com terminação em silanol;

c) pelo menos um catalisador para a reação de reticulação;

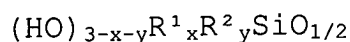
10 d) uma quantidade de aumento da barreira de vapor pelo menos de um nanocomposto inorgânico-orgânico; e, opcionalmente,

e) pelo menos um polímero sólido tendo uma permeabilidade a gás que é menor do que a permeabilidade do diorganopolisiloxano reticulado.

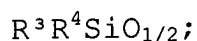
15 2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do diorganopolisiloxano com terminação em silanol (a) ter a fórmula geral:



20 onde "a" é 2, e "b" é igual ou maior do que 1 e "c" é zero ou positivo; M é

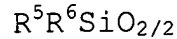


onde "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, sujeito à limitação de $x + y$ ser menor do que ou igual a 2, R^1 e R^2 cada um deles independentemente é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; D é



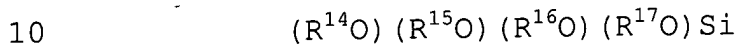
onde R^3 e R^4 cada um deles é independentemente um

grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; e D' é



onde R^5 e R^6 são cada um deles, independentemente,
 5 um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do reticulador (b) ser um alquil-silicato tendo a fórmula:



onde R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{17} são escolhidos independentemente de radicais de hidrocarbonetos C_1 a C_{60} monovalentes.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do catalisador (c) ser um catalisa-
 15 dor de estanho.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato do catalisador de estanho ser escolhido do grupo consistindo de dibutilestanhodilaurato, dibutilestanhodiacetato, dibutilestanhodimetóxido, estanhooctoa-
 20 to, isobutilestanhotriceroato, dibutilestanhooxido, dibutilestanho bis-diisooctilftalato, bis-tripropoxisilil dioctilestanho, dibutilestanho bis-acetil-acetona, dibutilestanho dióxido silitado, carbometoxifenil estanho tris-uberato, isobutilestanho triceroato, dimetil-estanho dibutirato, di-
 25 metilestanho di-neodecanoato, trietil-estanho tartarato, dibutilestanho dibenzoato, oleato de estanho, naftenato de estanho, butilestanhotri-2-etilexilexoato, estanhobutirato, diorganoestanho bis β -dicetonatos, e misturas dos mesmos

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do nanocomposto inorgânico- orgânico ser constituído pelo menos de um componente inorgânico que é um nanoparticulado inorgânico em camadas e pelo menos um
5 componente orgânico que é um organopolisiloxano amônio quaternário.

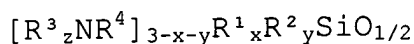
7. Nanocomposto inorgânico-orgânico, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato do nanoparticulado inorgânico em camadas possuir cátions de troca que são
10 pelo menos um membro escolhido do grupo de Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , e misturas dos mesmos.

8. Nanocomposto inorgânico-orgânico, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato do nanoparticulado em camadas ser pelo menos um membro escolhido do grupo
15 consistindo de montmorilonita, montmorilonita de sódio, montmorilonita de cálcio, montmorilonita de magnésio, nontronita, beidelita, volconscoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, queniaita, soboquita, svindordita, stevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato,
20 hidrotalcita, ilita, rectorita, tarosovita, lediquitecaolinita e misturas dos mesmos.

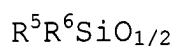
9. Nanocomposto inorgânico-orgânico, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato do organo- polisiloxano amônio quaternário ser pelo menos um diorganopolisiloxano contendo amônio tendo a fórmula:
25

$$\text{M}_a\text{D}_b\text{D}'_c$$

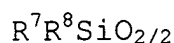
onde "a" é 2, e "b" é igual ou maior do que 1 e "c" é zero ou positivo; M é



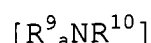
onde "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, sujeito à limitação de $x + y$ ser menor do que ou igual a 2, "z" é 2, R^1 e R^2 cada um deles, independentemente, é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; R^3 é escolhido do grupo consistindo de H e um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; R^4 é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; D é



onde R^5 e R^6 são cada um deles, independentemente, um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; e D' é



onde R^7 e R^8 são cada um deles, independentemente, um grupo de hidrocarbonetos monovalente contendo amina com a fórmula geral:



onde "a" é 2, R^9 é escolhido do grupo consistindo de H e um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos; R^{10} é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 carbonos.

10. Nanocomposto inorgânico-orgânico, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato do grupo amônio quaternário ser representado pela fórmula $R^6R^7R^8N^+X^-$, onde pelo menos um dos R^6 , R^7 e R^8 é um alcoxi silano de até 60 átomos de carbono e os restantes são um grupo alquila ou alquenila de até 60 átomos de carbono e X é um anion.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADA pelo fato do polímero sólido (e) ser escolhido do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade, polietileno de densidade muito baixa, polietileno linear de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polipropileno, poliisobutileno, acetato de polivinila, álcool polivinílico, poliestireno, policarbonato, poliéster, como, polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, polietileno naftalato, polietileno tereftalato modificado por glicol, cloreto de polivinila, cloreto de polivinilideno, fluoreto de polivinilideno, poliuretana termoplástica, acrilonitrila butadieno estireno, polimetilmetacrilato, fluoreto de polivinila, poliamidas, polimetilpenteno, poliimida, polieterimida, poliéter éter cetona, polisulfonas, poliéter sulfona, etileno clorotrifluoretileno, politetrafluoretileno, acetato de celulose, butirato de acetato de celulose, cloreto de polivinila plastificado, ionômeros, sulfeto de polifenileno, anidrido estireno-maleico, óxido de polifenileno modificado, borracha de etileno-propileno, polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretana, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno-butadieno-estireno, polimetilfenilsiloxano e misturas dos mesmos.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de ser ainda composta pelo menos de um componente opcional escolhido do grupo consistindo de promotor de adesão, tensoativo, corante, pigmento, plastificante, cargas diferentes de nanocomposto inorgânico-orgânico, antioxidante, estabilizante de UV, e biocida.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 12,

CARACTERIZADA pelo fato do promotor de adesão ser escolhido do grupo consistindo de n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano, 1,3,5-tris(trimetoxissililpropil)isocianurato, γ -aminopropiltriethoxissilano, γ -aminopropiltrimetoxissilano, aminopropiltrimetoxissilano, bis- γ -trimetoxissililpropil)amina, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxissilano, triaminofuncionaltrimetoxissilano, γ -aminopropilmetildietoxissilano, aminopropilmetildietoxissilano, 10 γ -aminopropilmetildietoxissilano, metacriloxipropil- trimetoxissilano, metilaminopropiltrimetoxissilano, γ -glicidoxipropiletildimetoxissilano, glicidoxipropiltrimetoxissilano, γ -glicidoxietil- 15 trimetoxissilano, β -(3,4-epoxicicloexil)propiltrimetoxissilano, β -(3,4-epoxicicloexil)etilmetildimetoxissilano, isocianatopropiltriethoxissilano, isocianatopropilmetildimetoxissilano, β -cianoetil- 20 trimetoxissilano, γ -acriloxipropiltrimetoxissilano, γ -metacriloxipropilmetildimetoxissilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxissilano, e n-etil-3- trimetoxissilil-2-metilpropanamina, e misturas dos mesmos.

25 14. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo fato do tensoativo ser um tensoativo não iônico escolhido do grupo consistindo de polietileno glicol, polipropileno glicol, óleo de rícino etoxilado, etoxilatos

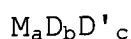
de ácido oleico, alquilfenol etoxilatos, copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno e copolímeros de silicões e poliéteres, copolímeros de silicões e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno e misturas dos mesmos.

5 15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** pelo fato do tensoativo não iônico ser escolhido do grupo consistindo de copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, copolímeros de silicões e poliéteres, copolímeros de silicões e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno e misturas dos mesmos.

10 16. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo fato da carga diferente do nanocomposto inorgânico-orgânico ser escolhida do grupo consistindo de carbonato de cálcio, carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio coloidal, carbonato de cálcio tratado com compostos de estearato ou ácido esteárico, sílica defumada, sílica precipitada, sílica gel, silicatos hidrofobizados, sílicas gel hidrófilas, quartzo triturado, quartzo moído, alumina, hidróxido de alumínio, hidróxido de titânio, argila, caulin, bentonita montmorilonita, terra diatomácea, óxido de ferro, negro de fumo e grafite, mica, talco, e misturas dos mesmos.

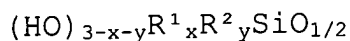
17. Composição curável, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de:

25 o diorganopolisiloxano com terminação em silanol
(a) ter a fórmula geral:

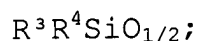


onde "a" é 2, e "b" é igual ou maior do que 1 e

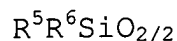
"c" é zero ou positivo; M é



onde "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, sujeito à limitação de $x + y$ ser menor do que ou igual a 2, R^1 e R^2 cada um deles independentemente é um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; D é

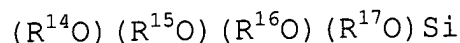


onde R^3 e R^4 cada um deles é independentemente um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono; e D' é



onde R^5 e R^6 são cada um deles, independentemente, um grupo de hidrocarbonetos monovalente de até 60 átomos de carbono;

reticulador (b) é um alquilsilicato tendo a fórmula:



onde R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{17} são escolhidos independentemente de radicais de hidrocarbonetos monovalentes de até 60 átomos de carbono;

o catalisador (c) é um catalisador de estanho; e

a porção do nanoparticulado inorgânico do nanocomposto inorgânico-orgânico (d) é escolhida do grupo consistindo de

montmorilonita, montmorilonita de sódio, montmorilonita de cálcio, montmorilonita de magnésio, nontronita, beidelita, volconscoita, laponita, hectorita, saponita, saucanita, magadita, quenaiata, soboquita, svindordita, steven-

sita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, leidiquita, caolinita e, misturas dos mesmos, a porção orgânica do nanocomposto inorgânico-orgânico (d) sendo pelo menos um composto amônio quaternário $R^6R^7R^8N^+X^-$, onde pelo menos um dos R^6 , R^7 e R^8 é um alcoxilano de até 60 átomos de carbono e os restantes são um grupo alquila ou alquênico de até 60 átomos de carbono e X é um anion.

18. Composição curada, **CARACTERIZADA** pelo fato de estar de acordo com a reivindicação 1.

19. Composição curada, **CARACTERIZADA** pelo fato de estar de acordo com a reivindicação 11.

20. Composição curada, **CARACTERIZADA** pelo fato de estar de acordo com a reivindicação 12.

21. Composição curada, **CARACTERIZADA** pelo fato de estar de acordo com a reivindicação 17.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de apresentar um coeficiente de permeabilidade de argônio não superior a cerca de 900 barrers.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de apresentar um coeficiente de permeabilidade de argônio não superior a cerca de 900 barrers.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADA** pelo fato de apresentar um coeficiente de permeabilidade de argônio não superior a cerca de 900 barrers.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADA** pelo fato de apresentar um coeficiente de permeabilidade de argônio não superior a cerca de 900 barrers.

Fig. 1

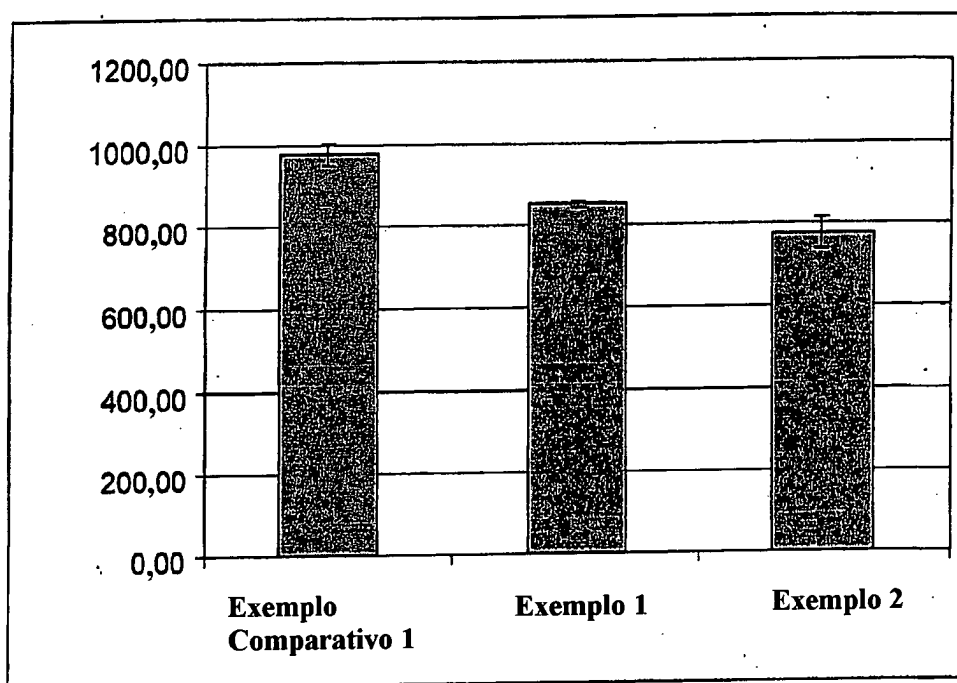
COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE DE ARGÔNIO EM BARRERS

Fig. 2
COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE DE ARGÔNIO EM BARRERS

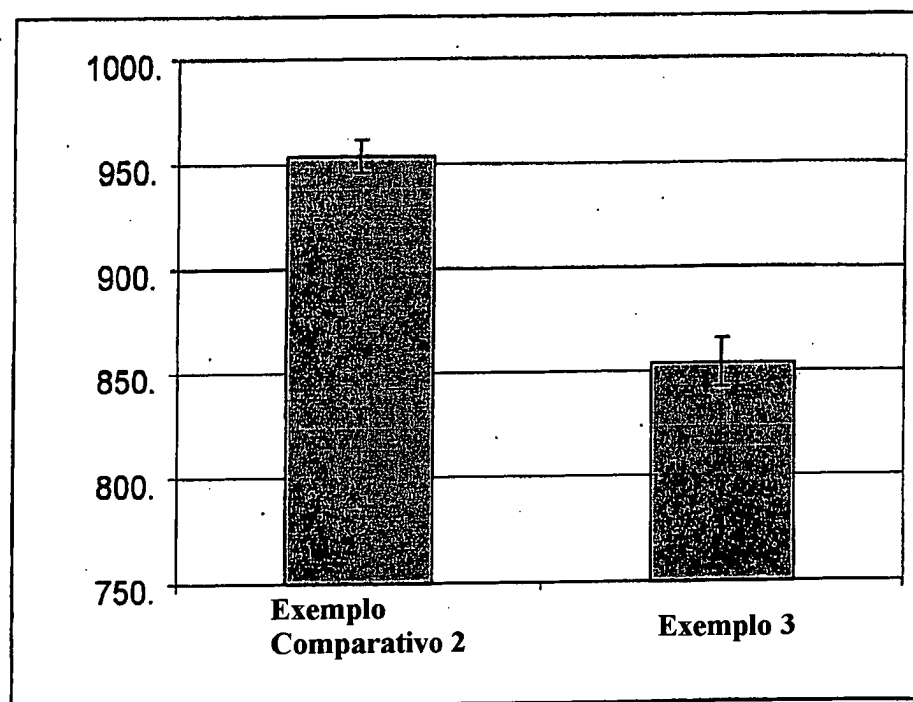
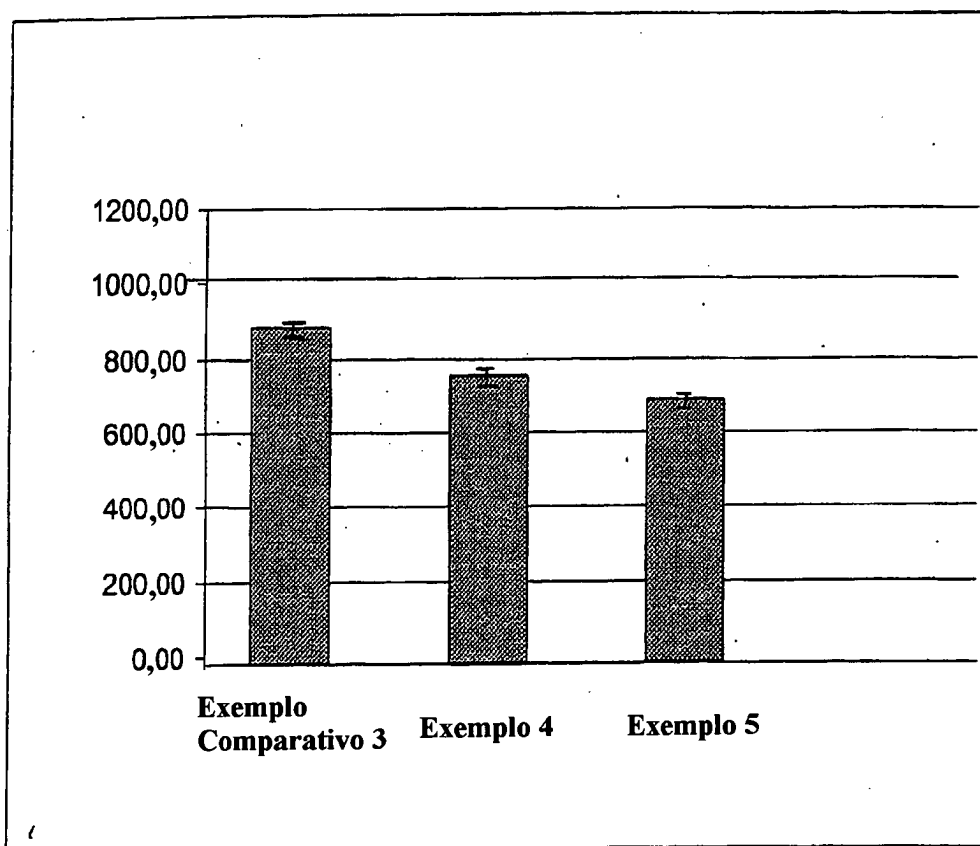


Fig. 3

COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE DE ARGÔNIO EM BARRERS

RESUMO

"COMPOSIÇÃO SELANTE CONTENDO CARGA DE NANOCOMPOSTOS INORGÂNICOS-ORGÂNICOS"

Esta invenção refere-se a uma composição curável
5 na temperatura ambiente contendo, inter alia, diorganopolisiloxanos e nanocompostos inorgânicos- orgânicos, a composição curada apresentando uma baixa permeabilidade a gases.