



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

(21) **PI0706696-1 A2**

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



(51) Int.Cl.:
C08K 9/04
C08K 3/34
C08G 77/04
C08L 83/04

(54) Título: **NANOCOMPÓSITO INORGÂNICO E ORGÂNICO**

(30) Prioridade Unionista: 20/01/2006 US 11/336,948

(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 US2007001235 de 17/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/084563 de 26/07/2007

(57) Resumo: NANOCOMPÓSITO INORGÂNICO E ORGÂNICO. A presente invenção se refere a composições melhoradas de nanocompósitos e métodos para fabricas e utilizar as mesmas. A presente invenção também se refere ao uso desses nanocompósitos inorgânicos e orgânicos em composições, por exemplo, revestimentos, vedantes, calafetação, adesivos e como aditivos de composições sólidas contendo polímero.



PI0706696-1

"NANOCOMPÓSITO INORGÂNICO E ORGÂNICO"

CAMPO DA INVENÇÃO.

A presente invenção se refere geralmente a composições melhoradas de nanocompósitos e métodos para fazer e
5 usar o mesmo. Mais particularmente, a presente invenção se refere a nanocompósitos inorgânicos e orgânicos e processos para sua preparação. Esta invenção também se refere ao uso dessas composições de nanocompósitos inorgânicos e orgânicos em, por exemplo, revestimentos, vedantes, calafetação, adesivos e plásticos.
10

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO.

Os nanocompósitos inorgânicos e orgânicos podem expor propriedades mecânicas superiores àquelas dos seus componentes separados. Para otimizar as propriedades de desempenho desses materiais, é normalmente desejável dispersar
15 os componentes inorgânicos na matriz orgânica em uma escala nanométrica de tamanho. As argilas e outros materiais inorgânicos disposto em camadas que podem ser quebrados até blocos estruturais em nanoescala são úteis para a preparação de
20 nanocompósitos inorgânicos e orgânicos.

A adição de materiais de argila aos polímeros é conhecida na técnica, entretanto, a modalidade de argilas ao polímero pode não fornecer uma melhora desejável nas propriedades físicas, particularmente nas propriedades mecânicas,
25 do polímero. Isto pode ser devido, por exemplo, à falta da afinidade na interface, ou na fronteira, entre a argila e o polímero dentro do material. A afinidade entre a argila e o polímero pode melhorar as propriedades físicas do nanocompó-

sito resultante permitindo ao material argiloso se dispersar uniformemente por todas as partes do polímero. A área superficial relativamente grande da argila, quando uniformemente dispersa, pode fornecer mais interfaces entre a argila e o polímero, e pode melhorar posteriormente as propriedades físicas, reduzindo a mobilidade das cadeias de polímero nestas interfaces. Por contraste, uma falta de afinidade entre a argila e polímero pode afetar adversamente a força e a uniformidade da composição criando bolsões da argila concentrada, em vez de uniformemente dispersa, em todas as partes do polímero. A afinidade entre argilas e polímero está relacionada ao fato de que as argilas, por natureza, são geralmente hidrofílicas enquanto que o polímero é geralmente hidrofóbico.

Os minerais de argila são tipicamente compreendidos por silicatos de alumínio hidriliados que possuem granulação fina e a característica de se depositarem em forma laminar. A estrutura cristalina de um mineral de argila típico é uma estrutura em multicamadas compreendida por combinações de camadas tetraédricas de SiO_4 que são unidas a camadas octaédricas de $\text{AlO}(\text{OH})_2$. Os minerais de argila variam baseados na combinação das suas camadas e cátions constituintes. A substituição isomórfica dos cátions do mineral de argila, tais como Al^{3+} ou Fe^{3+} em substituição aos íons Si^{4+} na rede tetraédrica, ou tais como Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+} em substituição a outros cátions na rede octaédrica, ocorre tipicamente e pode comunicar uma carga negativa líquida à estrutura da argila. Os elementos que ocorrem naturalmente dentro das galerias da

argila, tais como as moléculas de água ou os cátions de sódio ou de potássio, são atraídos para a superfície das camadas de argila devido a esta carga negativa líquida.

Para promover mais afinidade na interface entre a
5 argila e o polímero e fornecer uma dispersão uniforme da argila dentro do polímero, a química de superfícies intercadas da argila pode ser modificada para fornecer camadas de silicato menos hidrofílicas.

Os íons de alquilamônio, tais como sais de amônio,
10 estão comumente usados para preparar dispersões de argila para materiais nanocompósitos. A fórmula básica de um íon alquilamônio típico é $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$ onde n varia de 1 a 18. Acredita-se que os íons alquilamônio também troquem rapidamente com os cátions de ocorrência natural presentes entre as
15 plaquetas de argila resultando em um estado intercalado. Além disso, acredita-se que os íons alquilamônio possam aumentar o espaço entre as camadas de argila e também possam diminuir a energia superficial da argila permitindo assim que espécies orgânicas com a polaridade diferente se tornem
20 intercaladas entre as camadas de argila.

Existe uma necessidade de nanocompósitos possuindo propriedades melhoradas. A invenção aqui divulgada fornece um processo de baixo custo e eficiente para a produção de novas composições de nanocompósitos inorgânicos e orgânicos
25 que são especialmente adequadas para uso em vedantes com as características desejadas de suavidade, processabilidade e elasticidade, que são importantes critérios de desempenho.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO.

De acordo com a presente invenção, é fornecido um nanocompósito inorgânico e orgânico compreendendo pelo menos um componente inorgânico que é um componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas e pelo menos um componente
5 orgânico que é um organopolissiloxano de amônio quaternário.

O novo nanocompósito inorgânico e orgânico de acordo com a presente invenção pode ser usado como um material de reforço para uma ampla faixa de resinas poliméricas que contendo as composições e, especialmente, como material
10 de reforço de tais composições destinadas à aplicação como vedantes, revestimentos e adesivos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO.

De acordo com a presente invenção, é fornecido um nanocompósito inorgânico e orgânico compreendendo pelo menos
15 um componente inorgânico que é um componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas e pelo menos um componente orgânico que é o organopolissiloxano de amônio quaternário. Durante a descrição da presente invenção, os seguintes termos possuem as seguintes significações, a menos que de outro
20 modo seja indicado.

Definições:

O termo "esfoliação", tal como aqui utilizado, descreve um processo em que os pacotes de plaquetas de nano-argila são separados uns dos outros em uma matriz polimérica.
25 ca. Durante a esfoliação, as plaquetas na região externa de cada pacote são clivadas, expondo mais plaquetas para separação.

O termo "galeria", tal como aqui utilizado, des-

creve o espaço entre camadas paralelas de plaquetas de argila. O espaçamento da galeria se modifica dependendo da natureza da molécula ou do polímero que ocupa o espaço. Um espaço da intercamada entre plaquetas individuais de nanoargila varia, novamente, dependendo do tipo de moléculas que ocupem o espaço.

O termo "intercalante", tal como aqui utilizado, inclui qualquer composto inorgânico ou orgânico capaz de se introduzir na galeria da argila e se aderir à sua superfície.

O termo "intercalar", tal como aqui utilizado, indica uma complexação química da argila através da qual o espaçamento da galeria da argila tenha aumentado devido ao processo da modificação superficial. Sob condições apropriadas da temperatura e cisalhamento, uma intercalação é capaz da esfoliação em uma matriz de resina.

Tal como aqui utilizado, o termo "intercalação" se refere ao processo de se intercalar.

A expressão "componente nanoparticulado inorgânico", tal como aqui utilizado, descreve um material inorgânico disposto em camadas, por exemplo, a argila, com uma ou várias dimensões, tais como comprimento, largura ou espessura, na faixa de tamanho de nanômetro e que é capaz de sofrer uma troca de íon.

A expressão "argila modificada", tal como aqui utilizado, indica um material argiloso, por exemplo, a nanoargila, que foi tratado com qualquer composto inorgânico ou orgânico que seja capaz de sofrer reações de troca de íon

com os cátions presentes nas superfícies da intercamada da argila.

O termo "nanoargila", tal como aqui utilizado, descreve materiais de argila dispostos em camadas que possu-
em uma morfologia única com uma dimensão que está na faixa
de nanômetro. As nanoargilas pode formar complexos químicos
com um intercalante que se liga ionicamente nas superfícies
entre as camadas que compõem as partículas de argila. Esta
associação entre intercalante e partículas de argila resulta
em um material que é compatível com muitas espécies diferen-
tes de resinas hospedeiras permitindo ao material de reforço
de argila se dispersar nas mesmas.

Tal como aqui utilizado, o termo "componente nano-
particulado" se refere a tamanhos de partícula, geralmente
determinados pelo diâmetro, geralmente menores do que apro-
ximadamente 1.000 nm.

Tal como aqui utilizado, o termo "plaquetas" se
refere às camadas individuais do material disposto em cama-
das.

O componente nanoparticulado inorgânico do nano-
compósito inorgânico e orgânico pode ser natural ou sintéti-
co, tal como a argila de smectita e deve possuir certas pro-
priedades de troca de íon tal como nas argilas smectita,
rectorita, vermiculita, ilíta, micas e os seus análogos sin-
téticos, incluindo laponita, mica-montmorillonita sintética
e mica tetrassilícica.

Os componentes nanoparticulados podem possuir uma
dimensão lateral máxima média (largura) em uma primeira

modalidade entre aproximadamente 0,01 μm e aproximadamente 10 μm , em uma segunda modalidade entre aproximadamente 0,05 μm e aproximadamente 2 μm e em uma terceira modalidade entre aproximadamente 0,1 μm e aproximadamente 1 μm . A dimensão vertical máxima média (espessura) dos componentes nanoparticulados pode variar, em geral, em uma primeira modalidade entre aproximadamente 0,5 nm e aproximadamente 10 nm e em uma segunda modalidade entre aproximadamente 1 nm e aproximadamente 5 nm.

Os materiais componentes nanoparticulados inorgânicos úteis de acordo com a presente invenção incluem filossilicatos naturais ou sintéticos, particularmente argilas esméticas, tais como a montmorillonita, montmorillonita de sódio, montmorillonita de cálcio, montmorillonita de magnésio, nontronita, beidellita, volkonskoita, laponita, hectonita, saponita, sauconita, magadita, quêniaita, sobockita, svindordita, stevensita, talco, mica, caolinita, vermiculita, haloisita, óxido de aluminato, ou hidrotalcitas, minerais micáceos, tais como a illita e misturas dos minerais illita/smectita dispostos em camadas, tais como as rectorita, tarosovita, ledikita e misturas de illitas com um ou mais dos minerais de argila acima mencionados. Qualquer material disposto em camadas expansíveis que adsorvam suficientemente as moléculas orgânicas para aumentar o espaçamento da intercama entre plaquetas adjacentes de filossilicatos em pelo menos aproximadamente 5 angströms, ou em pelo menos aproximadamente 10 angströms (quando o filossilicato é medido seco) pode ser utilizado na produção do nanocompósito inorgâ-

nico e orgânico de acordo com a presente invenção.

O componente nanoparticulado inorgânico modificado de acordo com a presente invenção é obtido contatando com as quantidades do componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas possuindo um cátion trocável, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} , com pelo menos um organopolissiloxano contendo amônio. O componente nanoparticulado modificado resultante é um nanocompósito inorgânico e orgânico possuindo um organopolissiloxano de amônio quaternário intercalado.

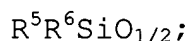
O organopolissiloxano contendo o amônio deve conter pelo menos um grupo amônio e pode conter dois ou mais grupos de amônio. Os grupos de amônio quaternário podem estar em posições nas extremidades terminais do organopolissiloxano e/ou ao longo da cadeia principal de siloxano. Uma classe de organopolissiloxanos contendo amônio úteis possui a fórmula geral:

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

em que "a" é 2 e "b" é igual a ou maior do que 1 e "c" é zero ou positivo; o M é:

$$[\text{R}^3_z\text{NR}^4]_{3-x-y}\text{R}^1_x\text{R}^2_y\text{SiO}_{1/2};$$

em que "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, sujeito à limitação de que $x + y$ seja menor do que ou igual a 2, "z" é 2, R^1 e R^2 cada um, independentemente, são um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; R^3 é selecionado do grupo consistindo de H e um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; R^4 é um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; o D é:



onde R^5 e R^6 cada um, independentemente, é um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; e D' é:

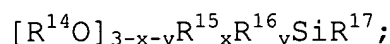


onde R^7 e R^8 cada um, independentemente, é um grupo hidrocarboneto monovalente contendo amina com a fórmula geral:



10 em que "a" é 2, R^9 é selecionado do grupo consistindo de H e um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; e R^{10} é um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono.

Em outra modalidade de acordo com a presente invenção, o organopolissiloxano contendo amônio é $R^{11}R^{12}R^{13}N$, em
15 que R^{11} , R^{12} e R^{13} cada um, independentemente, são um alcóxi silano ou um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono. A fórmula geral do alcóxi silano é:



20 em que "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, sujeito à limitação de que $x + y$ seja menor do que ou igual a 2; R^{14} é um grupo hidrocarboneto monovalente com até 30 átomos de carbono; R^{15} e R^{16} são independentemente escolhidos de grupos hidrocarbonetos monovalentes com até 60 átomos de carbono;
25 R^{17} é um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono. Os compostos adicionais úteis para modificar o componente inorgânico de acordo com a presente invenção são os compostos de amina ou o íon de amônio correspondente com

a estrutura $R^{18}R^{19}R^{20}N$, em que R^{18} , R^{19} e R^{20} cada um, independentemente, são um alquil ou o grupo alquenil de até 30 átomos de carbono e cada um, independentemente, e cada um é independentemente um alquil ou um grupo alquenil de até 20 átomos de carbono em uma outra modalidade, que podem ser os mesmos ou diferentes. E em ainda outra modalidade, a molécula orgânica é uma longa cadeia de amina terciária onde R^{18} , R^{19} e R^{20} cada um, independentemente, são um alquil ou alquenil de 14 a 20 átomos de carbono.

10 As composições inorgânicas de componente nanoparticulado disposto em camadas de acordo com a presente invenção não precisam ser convertidas em uma forma que possua troca de próton. Tipicamente, a intercalação de um organopolissiloxano de amônio quaternário no material componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas é realizada pela troca de cátions utilizando processos com solventes e sem solvente. No processo a base de solvente, o componente de organopolissiloxano de amônio é colocado em um solvente que é inerte em relação à reação de ligação ou de polimerização.

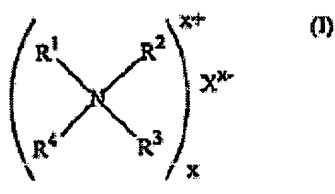
15 Os solventes especialmente convenientes são a água ou o etanol-água, a acetona-água e sistemas semelhantes de co-solvente polar-água. Quando da remoção do solvente, são obtidos os concentrados de componentes nanoparticulados intercalados. No processo sem solvente, um misturador com alto

20 poder de cisalhamento é normalmente necessário para realizar a reação de intercalação. O nanocompósito inorgânico e orgânico pode estar em uma suspensão, um gel, uma pasta ou em formas sólidas.

25

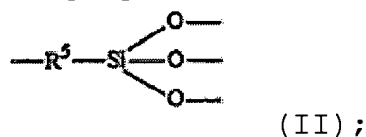
Uma classe específica de organopolissiloxanos contendo amônio são aqueles descritos na Patente Americana N° US 5.130.396, sendo o teor completo da mesma aqui incorporado pela referência, e que podem ser preparados de materiais conhecidos incluindo aqueles que estão comercialmente disponíveis.

Os organopolissiloxanos contendo amônio de acordo com a Patente Americana N° US 5.130.396 são representados pela fórmula geral:

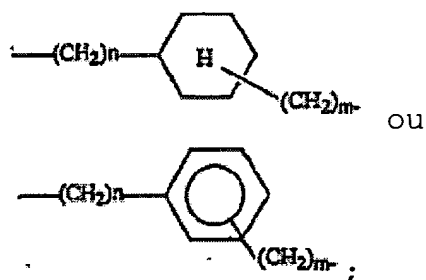


10

na qual R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e representam um grupo de acordo com a fórmula:



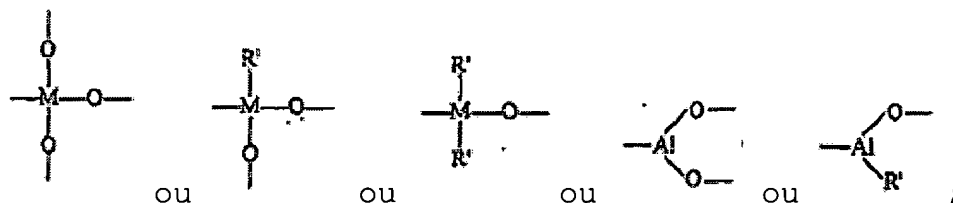
em que os átomos de nitrogênio em (I) estão ligados aos átomos de silício em (II) via os grupos R^5 e R^5 representa um grupo alquilenos contendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo cicloalquilenos contendo de 5 a 8 átomos ou uma unidade de acordo com a fórmula geral:



20

em que n é um número de 1 a 6 e indica o número de grupos metileno na posição do nitrogênio e m é um número de

0 a 6 e as valências livres dos átomos de oxigênio ligados ao átomo de silício estão saturadas tal como nos esqueletos de sílica por átomos de silício de outros grupos da fórmula (II) e/ou com os átomos metálicos de uma ou mais das seguintes conexões da ligação de reticulação:



em que o M é um silício, titânio ou átomo de zircônio e R' é um grupo alquil linear ou ramificado contendo de 1 a 5 átomos de carbono e a proporção dos átomos de silício dos grupos de acordo com a fórmula (II) para os átomos metálicos nas conexões das ligações é de 1:0 e em que R³ é igual a R¹ ou R², ou hidrogênio, ou a um grupo alquil linear ou ramificado contendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquil contendo de 5 a 8 átomos de carbono ou é o grupo benzyl e R⁴ é igual ao hidrogênio, ou a um grupo alquil linear ou ramificado contendo de 1 a 20 átomos de carbono ou é um cicloalquil, benzil, alquil, propargil, cloroetil, hidroxietil, ou o grupo cloropropil consistindo de 5 a 8 átomos de carbono e X é um ânion com a valência de x igual a um valor de 1 a 3 e selecionado de um grupo consistindo de halogenita, hipoclorita, sulfato, bissulfato, nitrito, nitrato, fosfato, dihidrogeno fosfato, bifosfato, carbonato, bicarbonato, hidróxido, clorato, perclorato, cromato, dicromato, cianeto, cianato, rodanida, sulfito, bissulfito, selenito, telurito, borato, metaborato, azida, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, formato, acetato, propio-

nato, oxalato, triflouroacetato, tricloroacetato ou benzoato.

Os compostos de organopolissiloxano contendo amônio aqui descritos são partículas de forma macroscopicamente esférica com um diâmetro de 0,01 a 3,0 mm, uma área superficial específica de 0 a 1.000 m²/g, um volume específico de poro de 0 a 5,0 ml/g, uma densidade de volume de 50 a 1.000 g/l, bem como uma base de substância seca em relação ao volume de 50 a 750 g/l.

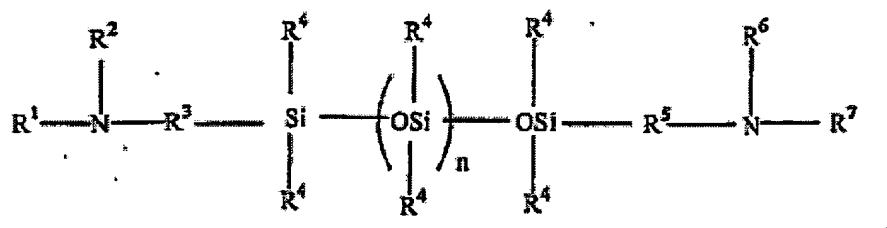
Um método de preparar um organopolissiloxano contendo amônio envolve a reação de um aminossilano primário, secundário, ou terciário possuindo pelo menos um grupo alcóxi hidrolisável, com água, opcionalmente na presença de um catalisador, para realizar a hidrólise, e a subsequente condensação do silano e a produção do organopolissilano com terminação amina que é posteriormente quaternizado com um reagente de quaternização conveniente, tal como um ácido mineral e/ou um haleto de alquila para fornecer o organopolissiloxano contendo o amônio. Um método deste tipo é descrito na Patente Americana N° US 5.130.396 acima citada. Dentro desse mesmo aspecto, a Patente Americana N° US 6.730.766, sendo o teor completo da mesma aqui incorporado pela referência, descreve processos para fabricação de polissiloxano quaternizado pela reação do polisiloxano com funcionalização epóxi.

Em uma variação do presente método, o aminossilano primário, secundário ou terciário possuindo grupos alcóxi hidrolisáveis é quaternizado antes das reações de condensa-

ção por hidrólise que fornecem o organopolissiloxano. Por exemplo, o cloreto de N-trimetoxi-silil-propil-N,N,N-trimetilamônio contendo amônio, o cloreto de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-butilamônio e o cloreto de trialcoxisilano octadecildimetil (3-trimetiloxi-silil-propil) amônio contendo amônio comercialmente disponível (disponível pela Gelest, Inc) depois de suas condensações por hidrólise fornecerão o organopolissiloxano contendo o amônio para uso de acordo com a presente invenção.

Outros aminossilano terciários úteis adequados para preparar o organopolissiloxano contendo amônio incluem o tris (trietoxi-silil-propil) amina, tris (trimetoxi silil propil) amina, tris (dietoximetil-silil-propil) amina, tris (tripropoxi-silil-propil) amina, tris (etoxidimetil-silil-propil) amina, tris (trietoxifenil-silil-propil) amina e assim por diante.

Ainda outro método para preparar o organopolissiloxano contendo o amônio necessita da quaternização de uma amina-primária, secundária, ou terciária contendo organopolissiloxano com o reagente de quaternização. Organopolissiloxanos contendo amina úteis incluem aqueles de acordo com a fórmula geral:

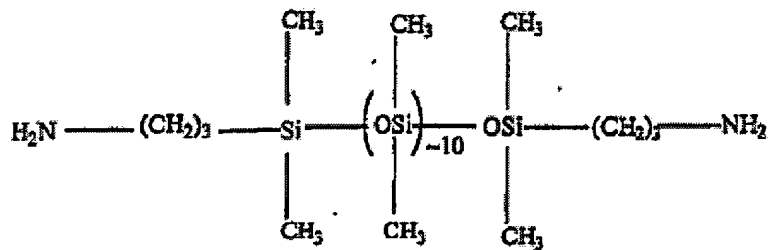


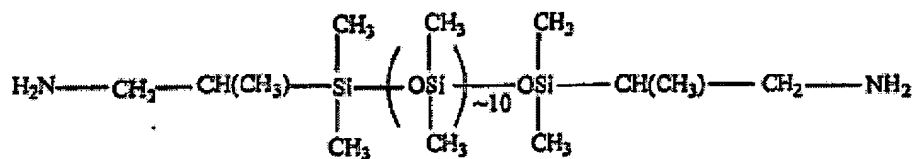
em que R^1 , R^2 , R^6 e R^7 cada um, independentemente, é H, hidrocarbila de até 30 átomos de carbono, por exemplo,

alquil, cicloalquil, aril, alcaril, aralquil, etc, ou R^1 e R^2 em conjunto ou R^6 e R^7 em conjunto formam um grupo hidrocarboneto divalente de junção com até 12 átomos de carbono, R^3 e R^5 cada um, independentemente, é um grupo hidrocarboneto divalente de junção com até 30 átomos de carbono, opcionalmente contendo um ou mais átomos de oxigênio e/ou de nitrogênio na cadeia, por exemplo, a cadeia de alquileno reta ou ramificada contendo de 1 a 8 átomos de carbono, tal como $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, etc., cada R^4 independentemente é um grupo alquil e n varia de 1 a 20 e vantajosamente varia de 6 a 12.

Estes e organopolissiloxanos semelhantes contendo amina podem ser obtidos por procedimentos conhecidos e convencionais, por exemplo, reagindo uma amina olefínica, tal como a alilamina com um polidiorganosiloxano possuindo ligações Si-H na presença de um catalisador hidrogenação, tal como, um catalisador hidrogenação contendo platina, tal como descrito na Patente Americana N° US 5.026.890, sendo o teor completo da mesma aqui incorporado pela referência.

Organopolissiloxanos contendo amina específicos que são úteis para preparar o organopolissiloxano contendo amônios da presente invenção incluem a mistura comercial de:





Os nanocompósitos inorgânicos e orgânicos de acordo com a presente invenção são úteis, entre outras coisas, como material de reforço único ou parcial de composições
5 compreendendo um polímero sólido ou misturas/composições de polímeros sólidos.

Os polímeros sólidos úteis incluem o epóxi, o policarbonato, o silicone, o poliéster, o poliéter, a poliolefina, a borracha natural e sintética, o poliuretano, o náilon,
10 lon, o poliestireno, o polivinilaromático, o acrílico, éster de acrilato, a poliamida, a poliimida, a resina fenólica, o haleto de polivinila, o óxido de polifenileno, a plicetona, os seus copolímeros e misturas dos mesmos. Os copolímeros incluem tanto os copolímeros aleatórios como os em bloco. As
15 resinas de poliolefina incluem o polibutileno, polipropileno e polietileno, tal como o polietileno de baixa densidade, polietileno de média densidade, polietileno de alta densidade e copolímeros de etileno; as resinas de haleto de polivinila incluem o polímero e copolímeros de cloreto de polivinila e o polímero e copolímeros de cloreto polivinilideno,
20 fluoropolímeros; as resinas de polivinilaromático incluem o polímero e copolímeros de poliestireno; as resinas de acrilato incluem o polímero e copolímeros de acrilato e ésteres de metacrilato, resinas de poliamida incluem o náilon-6, o náilon 11 e o náilon 12, bem como os copolímeros de poliamida e misturas dos mesmos, as resinas de poliéster incluem

tereftalatos de polialquileno, tal como tereftalato de polietileno e tereftalato de polibutileno, bem como copolímeros de poliéster; a borracha sintética inclui copolímeros de butadieno-estireno e acrilonitrila-butadieno-estireno e; as
5 policetonas incluem poliétercetonas e poliéter-étercetonas.

Nas composições carregadas da resina de acordo com a presente invenção, o nanocompósito inorgânico e orgânico está presente em uma quantidade, naturalmente, que realça as propriedades de barreira de gás da mesma. Em uma primeira
10 modalidade, o nanocompósito inorgânico e orgânico pode estar presente a um nível de até aproximadamente 90 por cento de peso, em uma segunda modalidade a um nível de até aproximadamente 50 por cento de peso e em uma terceira modalidade a um nível de até aproximadamente 20 por cento de peso.

15 O nanocompósito inorgânico e orgânico da presente invenção também é vantajosamente empregado como um material de reforço em composições destinadas a funcionar como barreiras de gás, por exemplo, composições divulgadas e reivindicadas no Pedido co-pendente do depositante intitulado
20 "COMPOSIÇÃO DE ORGANOPOLISSILANO CURÁVEL À TEMPERATURA AMBIENTE" arquivada de até a presente data com o mesmo, os conteúdos da mesma sendo aqui incorporados em sua totalidade.

A presente invenção é ilustrada pelo seguinte exemplo não-limitante:
25

EXEMPLO 1

Um nanocompósito inorgânico e orgânico de acordo com a presente invenção foi preparado inicialmente colocação

10 g de siloxano com temrinação amino propil ("GAP 10," com-
primento do siloxano de 10, da GE Silicones, Waterford, EUA)
em um balão de fundo redondo de pescoço único de 100 ml e
adicionando 4 ml de metanol disponível pela Merck. 2,2 ml de
5 HCl concentrado foram acrescentados muito lentamente com a-
gitação. A agitação foi mantida durante 10 minutos. 900 ml
de água foram acrescentados a um frasco de fundo redondo de
três pescoços de 2.000 ml ajustado com condensador e agita-
dor mecânico em posição superior. Foram adicionados 18 g de
10 argila Cloisita Na⁺ (montmorillonita natural disponível pela
Southern Clay Products) à água muito lentamente com agitação
(velocidade de agitação de 250 rpm). A solução de cloreto de
amônio (preparada acima) então foi acrescentada muito lenta-
mente à mistura de água com argila. A mistura foi agitada
15 durante 1 hora e deixada em repouso durante uma noite. A
mistura foi filtrada por um funil de Buckner e o sólido ob-
tido foi tornado em pasta com 800 ml de metanol, agitado du-
rante 20 minutos e depois a mistura foi filtrada. O sólido
foi seco em forno a 80 °C durante aproximadamente 50 horas.

20 Embora a modalidade preferida de acordo com a pre-
sente invenção tenha sido ilustrada e descrita detalhadamen-
te, várias modificações de, por exemplo, componentes, mate-
riais e parâmetros, ficarão evidentes para aqueles versados
na técnica e se pretende abranger todas as tais modificações
25 e alterações que estiverem dentro do alcance da presente in-
venção.

REIVINDICAÇÕES

1. Nanocompósito inorgânico e orgânico, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender pelo menos um componente inorgânico que é um componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas e pelo menos um componente orgânico que é um organopolissiloxano de amônio quaternário.

2. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas possui cátions trocáveis selecionado do grupo constituído de Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e misturas dos mesmos.

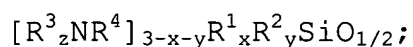
3. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente nanoparticulado disposto em camadas é pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo de montmorillonita, montmorillonita de sódio, montmorillonita de cálcio, montmorillonita de magnésio, nontronita, beidellita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, quêniaita, sobockita, svindordita, stevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, ilita, rectorita, tarosovita, ledikita, caolinita e, misturas dos mesmos.

4. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas tem uma dimensão lateral máxima média de entre aproximadamente 0,01 μm e aproximadamente 10 μm e uma dimensão vertical máxima média de entre aproximadamente 0,5 nm e aproximadamente 10 nm.

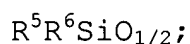
5. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o organopolissiloxano de amônio quaternário é pelo menos um diorganopolissiloxano contendo amônio possuindo a fórmula:

$$5 \quad M_a D_b D'_c;$$

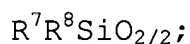
em que "a" é 2 e "b" é igual a ou maior do que 1 e "c" é zero ou positivo; o M é:



em que "x" é 0, 1 ou 2 e "y" é 0 ou 1, sujeito à
 10 limitação de que x + y seja menor do que ou igual a 2, "z" é 2, R¹ e R² cada um, independentemente, são um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; R³ é selecionado do grupo consistindo de H e um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; R⁴ é um grupo
 15 hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; o D é:



onde R⁵ e R⁶ cada um, independentemente, é um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; e
 20 D' é:



onde R⁷ e R⁸ cada um, independentemente, é um grupo hidrocarboneto monovalente contendo amina com a fórmula geral:



em que "a" é 2, R⁹ é selecionado do grupo consistindo de H e um grupo hidrocarboneto monovalente com até 60 átomos de carbono; e R¹⁰ é um grupo hidrocarboneto monova-

lente com até 60 átomos de carbono.

6. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o grupo amônio quaternário é representado pela fórmula $R^6R^7R^8N^+X$ em que pelo menos um R^6 , R^7 e R^8 são um alcóxi silano até 60 átomos de carbono e o restante são um grupo alquil ou um grupo alquenil de até 60 átomos de carbono e X é um ânion.

7. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o organopolissiloxano de amônio quaternário é obtido reagindo um aminossilano possuindo pelo menos um grupo hidrolisável com a água sob condições de condensação por hidrólise para fornecer um organopolissiloxano com terminação amina e posteriormente com quaternizando o organopolissiloxano com terminação amina para fornecer o organopolissiloxano de amônio.

8. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o organopolissiloxano de amônio quaternário é obtido por quaternização de um aminossilano possuindo pelo menos um grupo alcóxi hidrolisável antes da condensação por hidrólise para fornecer o organopolissiloxano de amônio.

9. Nanocompósito inorgânico e orgânico, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o organopolissiloxano de amônio quaternário é obtido por hidrolisação do organopolissiloxano terminado pelo hidrogênio com uma alilamina na presença de catalisador de hidrólise para fornecer organopolissiloxano com terminação amina e posteriormente com a quaternização do organopolissiloxano com ter-

minação amina para fornecer o organopolissiloxano de amônio.

10. Método de preparar nanocompósito inorgânico e orgânico, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

5 a) reagir um aminossilano possuindo um pelo menos um grupo alcóxi hidrolisável com a água, opcionalmente, na presença de um catalisador, para fornecer organopolissiloxano com terminação amina;

10 b) quaternização do organopolissiloxano com terminação amina para fornecer um organopolissiloxano quaternizado; e,

15 c) combinação do organopolissiloxano quaternizado com um componente nanoparticulado inorgânico disposto em camadas possuindo um cátion trocável para fornecer um nanocompósito inorgânico e orgânico.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aminossilano é um aminossilano primário, secundário ou terciário possuindo um pelo menos um grupo alcóxi hidrolisável.

20 12. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador é selecionado do grupo consistindo de compostos organometálicos, ácidos, bases e misturas dos mesmos.

25 13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o organopolissiloxano com terminação amina é quaternizado com um ácido mineral, um haleto de alquila, ou mistura dos mesmos.

14. Nanocompósito inorgânico e orgânico,

CARACTERIZADO pelo fato de ser obtido pelo método de acordo com a reivindicação 10.

15. Nanocompósito inorgânico e orgânico, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser obtido pelo método de acordo com a reivindicação 11.

16. Nanocompósito inorgânico e orgânico, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser obtido pelo método de acordo com a reivindicação 12.

17. Nanocompósito inorgânico e orgânico, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser obtido pelo método de acordo com a reivindicação 13.

18. Composição, **CARATERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos uma resina sintética sólida e, como material de reforço parcial ou total da mesma, pelo menos um nanocompósito inorgânico e orgânico de acordo com a reivindicação 1.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a resina é pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de epóxi, policarbonato, sílício, poliéster, poliéter, poliolefina, borracha natural e sintética, poliuretano, náilon, poliestireno, polivinilarmático, acrílico, éster acrilato de poliamida, poliimida, resina fenólica, haleto de polivinila, óxido de polifenileno, policetona, o seus copolímeros e mistura dos mesmos.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o nanocompósito inorgânico e orgânico está presente na mesma em um nível de até aproximadamente 90 por cento em peso.

21. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos uma resina sintética sólida e, como material de reforço parcial ou total da mesma, pelo menos um nanocompósito inorgânico e orgânico obtido pelo método de
5 acordo com a reivindicação 10.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a resina é pelo menos uma e-póxi, policarbonato, silicone, poliéster, poliéter, poliolefina, borracha natural e sintética, poliuretano, náilon, poliestireno, polivinilaromático, acrílico, éster acrilato de
10 poliamida, poliimida, resina fenólica, haleto de polivinila, óxido de polifenileno, policetone, os seus copolímeros e misturas dos mesmos.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o nanocompósito inorgânico e
15 orgânico está presente na mesma a um nível de até aproximadamente 90 por cento de peso.

RESUMO

"NANOCOMPÓSITO INORGÂNICO E ORGÂNICO"

A presente invenção se refere a composições melhoradas de nanocompósitos e métodos para fabricas e utilizar
 5 as mesmas. A presente invenção também se refere ao uso desses nanocompósitos inorgânicos e orgânicos em composições, por exemplo, revestimentos, vedantes, calafetação, adesivos e como aditivos de composições sólidas contendo polímero.