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

(21) **PI0618773-0 A2**

*BRPI0618773A2*

(22) Data de Depósito: 10/11/2006
**(43) Data da Publicação:** 13/09/2011
**(RPI 2123)**

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

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES SELANTES DE SILOXANO CURADAS À TEMPERATURA AMBIENTE DE PERMEABILIDADE A GÁS REDUZIDA

**(30) Prioridade Unionista:** 18/11/2005 US 11/283.395

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

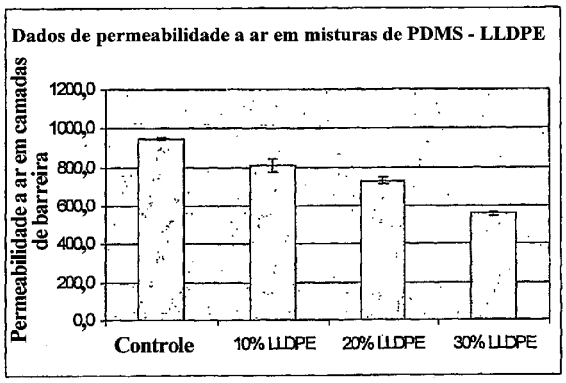
**(72) Inventor(es):** David A. Willams, Edward Joseph Nesakumar, Indumathi Ramakrishnan, Sachin Ashok Shelukar, Shayne J. Landon, Vikram Kumar

**(74) Procurador(es):** NELLIE ANNE DANIEL SHORES

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006043875 de 10/11/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/061653de 31/05/2007

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES SELANTES DE SILOXANO CURADAS A TEMPERATURA AMBIENTE DE PERMEABILIDADE A GÁS REDUZIDA. A presente invenção proporciona uma composição selante de resina termoplástica de silicone curada à temperatura ambiente, com permeabilidade a gás reduzida, útil na manufatura de artigos de vidro, tais como para janelas e portas.



PI0618773-0

2009010560 7

"COMPOSIÇÕES SELANTES DE SILOXANO CURADAS À TEMPERATURA AMBIENTE DE PERMEABILIDADE A GÁS REDUZIDA"

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção se refere a composições curadas à temperatura ambiente de misturas de polímeros de diorganopolissiloxanos tendo permeabilidade a gás reduzida, e a processos de uso dessas composições. As composições são particularmente bem adequadas para uso em áreas de janelas, como um selante de vidro isolante, e em aplicações, tais como revestimentos, adesivos e gaxetas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As composições curáveis à temperatura ambiente são bem conhecidas por o uso delas como selantes. Na manufatura de vidro isolante (IGU), por exemplo, painéis de vidro são colocados paralelos entre si e selados nas suas periferias, de modo que o espaço entre os painéis, ou o espaço interno, fique completamente fechado. O espaço interno é tipicamente cheio com um gás ou uma mistura de gases de baixa condutividade.

Uma das desvantagens das composições selantes é a permeabilidade delas a gases de transferência de energia de baixa condutividade (por exemplo, argônio), usados para otimizar o desempenho de unidades de vidro isoladas. Em conseqüência dessa permeabilidade, a transferência de energia reduzida, mantida pelo gás entre os painéis, é perdida com o tempo.

Permanece uma necessidade para selantes com boa proteção de barreira, que superem as deficiências descritas acima, e que seja altamente adequado para aplicações que se-

jam de fácil execução e que tenham excelente adesão.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é baseada na descoberta de que um polímero de diorganopolissiloxano, ou uma mistura dele, apresentando permeabilidade a um gás e pelo menos um polímero tendo uma permeabilidade a um gás ou mistura de gases, que seja inferior à permeabilidade do polímero de diorganopolissiloxano, proporcione um selante, que tenha propriedades de barreira aperfeiçoadas, juntamente com as características desejadas de maciez, processabilidade e elasticidade. Especificamente, a presente invenção se refere a uma composição selante curável, compreendendo: (a) um diorganopolissiloxano apresentando permeabilidade a gás; (b) pelo menos um polímero tendo uma permeabilidade a gás, que é inferior à permeabilidade do polímero de diorganopolissiloxano (a); (c) um agente de reticulação; e (d) um catalisador para a reação de reticulação.

Essas composições proporcionam vantajosamente um maior tempo de vida útil de unidades de vidro isolado (IGU).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma ilustração gráfica da permeabilidade dos Exemplos 1 a 3 a gás de argônio.

A Figura 2 é uma ilustração gráfica da permeabilidade dos Exemplos 5 a 7 a gás de argônio.

A Figura 3 é uma ilustração gráfica da diminuição percentual em permeabilidade dos Exemplos 5 a 7 a gás de argônio.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, as composições selantes apresentam uma permeabilidade mais baixa a gás, ou mistura de gases, por mistura de diorganopolissiloxano apresentando permeabilidade a gás; (b) pelo menos um polímero tendo uma permeabilidade a gás que é inferior à permeabilidade do polímero de diorganopolissiloxano (a); (c) um agente de reticulação; e (d) um catalisador para a reação de reticulação.

A composição selante da presente invenção pode compreender ainda um componente opcional, tal como, uma carga, um promotor de adesão, um tensoativo não iônico e assemelhados, e as suas misturas.

A presente invenção compreende polímero de diorganopolissiloxano ou uma mistura dele e pelo menos um outro polímero. Uma descrição geral de cada um dos componentes das formulações é apresentada a seguir:

um diorganopolissiloxano ou uma mistura de diorganopolissiloxanos apresentando permeabilidade, ou a uma mistura de gases, em que o átomo de silício em cada extremidade de cadeia polimérica é terminado em silanol, em que a viscosidade dos siloxano pode ser de cerca de 1.000 a 200.000 cP a 25°C;

um polímero apresentando permeabilidade a um gás ou mistura de gases, que seja menor do que a permeabilidade do polímero de diorganopolissiloxano (a);

um agente de reticulação de silicato de alquila de fórmula geral: $(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$; e

(d) um catalisador útil para facilitar a reticula-

ção em composições selantes de silicone.

O polímero de diorganopolissiloxano terminado em silanol (a) tem, genericamente, a fórmula:

$M_aD_bD'_c$

com o subscrito a = 2 e b igual ou superior a 1 e com o subscrito c zero ou um valor positivo, em que:

$M = (HO)_{3-x-y}R^1_xR^2_ySiO_{1/2}$;

com o subscrito x = 0, 1 ou 2, e o subscrito y é 0 ou 1, sujeito à limitação de que x + y seja inferior ou igual a 2, em que $R^1$ e $R^2$ são selecionados independentemente de radicais de hidrocarbonetos de 1 a 60 átomos de carbono monovalentes, em que:

$D = R^3R^4SiO_{1/2}$;

em que $R^3$ e $R^4$ são selecionados independentemente de radicais de hidrocarbonetos de 1 a 60 átomos de carbono monovalentes, em que:

$D = R^5R^6SiO_{2/2}$;

em que $R^3$ e $R^4$ são selecionados independentemente de radicais de hidrocarbonetos de 1 a 60 átomos de carbono monovalentes.

Em uma modalidade da invenção, o nível de incorporação do diorganopolissiloxano, em que o átomo de silício em cada extremidade de cadeia polimérica é terminado em silanol (a) varia de cerca de 50 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso da composição total. Em outra modalidade da invenção, o nível de incorporação do polímero de diorganopolissiloxano ou misturas de polímeros de diorganopolissiloxano (a) varia de cerca de 60 por cento em peso a cerca de 95

por cento em peso da composição total. Em mais uma outra modalidade da presente invenção, o polímero de diorganopolissiloxano ou misturas de polímeros de diorganopolissiloxano (a) varia de cerca de 65 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso da composição total.

A composição de silicone da presente invenção compreende ainda pelo menos um polímero (b), apresentando permeabilidade a um gás ou mistura de gases, que é inferior à permeabilidade do polímero de diorganopolissiloxano (a).

Os polímeros adequados incluem, mas não são limitados a, polietilenos, tais como, polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE); polipropileno (PP), poliisobutileno (PIB), poli (acetato de vinila) (PVAc), poli (álcool vinílico) (PVoH), poliestireno, policarbonato, poliéster tais como poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (tereftalato de butileno) (PBT), poli (naftalato de etileno) (PEN), poli (tereftalato de etileno) modificado por glicol (PETG); poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (cloreto de vinilideno), poli (fluoreto de vinilideno), poliuretano termoplástico (TPU), acrilonitrila - butadieno - estireno (ABS), poli (metacrilato de metila) (PMMA), poli (fluoreto de vinila) (PVF), poliamidas (náilons), polimetilpenteno, poliimida (PI), poli (éter - imida) (PEI), poli (éter - cetona) (PEEK), polissulfona, poli (éter - sulfona), etileno - clorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno (PTFE), acetato de celulose, acetato / butirato de celulose, poli (cloreto

de vinila) plastificado, ionômeros (Surtyn), poli (sulfeto de fenileno) (PPS), estireno - anidrido maléico, poli (óxido de fenileno) (PPO) modificado e assemelhados e suas misturas.

Os polímeros também podem ser de natureza elastomérica, os exemplos incluindo, mas não sendo limitados a, borracha de etileno - propileno (EPDM), polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretano (TPU), estireno - butadieno - estireno (SBS), estireno - etileno - butadieno - estireno (SEEBS), polimetilfenilsiloxano (PMPS) e assemelhados.

Esses polímeros podem ser misturados sozinhos ou em combinações, ou na forma de copolímeros, por exemplo, misturas de policarbonato - ABS, misturas de policarbonato e poliéster, polímeros enxertados tais como polietilenos enxertados com silanos e poliuretanos enxertados com silanos.

Em uma modalidade da presente invenção, a composição selante tem um polímero selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e suas misturas. Em outra modalidade da invenção, a composição selante tem um polímero selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e suas misturas. Em outra modalidade da presente invenção, o polímero da composição selante é polietileno de baixa densidade linear (LLDPE).

Em uma modalidade da presente invenção, a composição selante contém de cerca de 50 a cerca de 99 por cento em

peso de polímero de diorganopolissiloxano e de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso do polímero (b). Em outra modalidade da presente invenção, a composição selante contém de cerca de 60 a cerca de 95 por cento em peso de polímero de diorganopolissiloxano e de cerca de 5 a cerca de 40 por cento em peso do polímero (b). Em uma outra modalidade da presente invenção, a composição selante contém de cerca de 65 a cerca de 95 por cento em peso de polímero de diorganopolissiloxano e de cerca de 5 a cerca de 35 por cento em peso do polímero (b).

O processo de mistura do polímero de diorganopolissiloxano (a) com o polímero (b) pode ser conduzido por aqueles processos conhecidos na técnica, por exemplo, mistura em fusão, mistura em solução ou mistura de componente de pó polimérico (b) no polímero de diorganopolissiloxano (a).

Os agentes de reticulação (c) para os siloxanos da composição selante podem incluir um silicato de alquila de fórmula geral:

$(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$

em que $R^{14}$, $R^{15}$, $R^{16}$ e $R^{17}$ são selecionados independentemente de radicais de hidrocarbonetos de 1 a 60 átomos de carbono monovalentes.

Os agentes de reticulação úteis envolvidos incluem, mas não são limitados a, silicato de tetra-N-propila (NPS), ortossilicato de tetraetila e metiltrimetoxissilano e composições de alcoxissilano substituídas com alquila similares, e assemelhados.

Em uma modalidade da presente invenção, o nível de

incorporação do silicato de alquila (agente de reticulação) varia de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso. Em outra modalidade da invenção, o nível de incorporação do silicato de alquila (agente de reticulação) varia de cerca de 0,3 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso. Em mais uma outra modalidade da presente invenção, o nível de incorporação do silicato de alquila (agente de reticulação) varia de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 1,5 por cento em peso da composição total.

Os catalisadores adequados (d) podem ser qualquer um daqueles conhecidos como sendo úteis para facilitar a reticulação nas composições selantes de silicone. O catalisador pode incluir catalisadores metálicos e não metálicos. Os exemplos da parte metálica dos catalisadores de condensação metálicos, úteis na presente invenção, incluem compostos de estanho, titânio, zircônio, chumbo, ferro, cobalto, antimônio, manganês, bismuto e zinco.

Em uma modalidade da presente invenção, os compostos de estanho úteis para facilitar a reticulação em composições selantes de silicone incluem: compostos de estanho, tais como dilaurato de dibutila e estanho, diacetato de dibutila e estanho, dimetóxido de dibutila e estanho, octoato de estanho, triceroato de isobutila e estanho, óxido de dibutila e estanho, óxido de dibutila e estanho solubilizado, bisdiisooctilftalato de dibutila e estanho, bisacetilacetona de bis-tripropoxissilila e dioctilestanhodibutilestanho, dióxido de dibutila e estanho sililado, trisuberato de carbometoxifenila e estanho, triceroato de isobu-

tila e estanho, dibutirato de dimetila e estanho, dineodecanoato de dimetila e estanho, tartarato de trietila e estanho, dibenzoato de dibutila e estanho, oleato de estanho, naftenato de estanho, hexoato de butilestanhotri-2-etilhexila e butirato de estanho, e assemelhados. Em uma outra modalidade, os compostos de estanho úteis para facilitar a reticulação em composições selantes de silicone são compostos de titânio quelados, por exemplo, bis(etilacetoacetato) de 1,3-propanodioxititânio; bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititânio; e titanatos de tetralquila, por exemplo, titanato de tetra-n-butila e titanato de tetraisopropila. Em uma outra modalidade da presente invenção, bis β-dicetonatos de diorganoestanho são usados para facilitar a reticulação em composição selante de silicone.

Em um aspecto da presente invenção, o catalisador é um catalisador metálico. Em outro aspecto da presente invenção, o catalisador metálico é selecionado do grupo consistindo de compostos de estanho, e em mais um outro aspecto da invenção, o catalisador metálico é óxido de dibutila e estanho solubilizado.

Em uma modalidade da presente invenção, o nível de incorporação de catalisador varia de cerca de 0,001 por cento em peso a cerca de 1 por cento em peso da composição total. Em outra modalidade da invenção, o nível de incorporação de catalisador varia de cerca de 0,003 por cento em peso a cerca de 0,5 por cento em peso da composição total. Em mais uma outra modalidade, o nível de incorporação de catalisador varia de cerca de 0,005 por cento em peso a cerca de

0,2 por cento em peso da composição total.

As composições de silicone da presente invenção compreendem ainda um alcoxissilano ou uma mistura de alcoxissilanos, como um promotor de adesão. Em uma modalidade, o promotor de adesão pode ser uma combinação de n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano e isocianurato de 1,3,5-tris(trimetoxissililpropila). Outros promotores de adesão úteis na presente invenção incluem, mas não são limitados a, n-2-aminoetil-3-aminopropiltrietoxissilano, γ-aminopropiltrietoxissilano, γ-aminopropiltrimetoxissilano, bis-γ-trimetoxissililpropil) amina, N-fenil-γ-aminopropiltrimetoxissilano, trimetoxissilano triaminofuncional, γ-aminopropilmetildietoxissilano, γ-aminopropilmetildietoxissilano, metacriloxipropiltrimetoxissilano, metilaminopropiltrimetoxissilano, γ-glicidoxipropiletildimetoxissilano, γ-glicidoxipropiletiltrimetoxissilano, γ-glicidoxietiltrimetoxissilano, β-(3,4-epoxicicloexil) propiltrimetoxissilano, β-(3,4-epoxicicloexil) etilmetildimetoxissilano, isocianatopropiltrietoxissilano, isocianatopropilmetildimetoxissilano, β-cianoetiltrimetoxissilano, γ-acriloxipropiltrimetoxissilano, γ-metacriloxipropilmetildimetoxissilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxissilano e n-etil-3-trimetoxissilil-2-metilpropanamina e assemelhados.

O nível de incorporação do alcoxissilano (promotor de adesão) varia de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso. Em uma modalidade da invenção, o promotor de adesão varia de cerca de 0,3 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da composição total. Em outra

modalidade da invenção, o promotor de adesão varia de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 2 por cento em peso da composição total.

As composições de silicone da presente invenção também pode compreender uma carga. As cargas adequadas da presente invenção incluem, mas não são limitadas a, carbonatos de cálcio moídos, precipitados e coloidais, que são tratados com compostos, tais como estearatos, ou ácido esteárico, sílicas de reforço tais como sílicas defumadas, sílicas precipitadas, sílicas-géis, e sílicas e sílicas-géis hidrofobizadas; quartzo triturado e moído, alumina, hidróxido de alumínio, hidróxido de titânio, terra diatomácea, óxido de ferro, negro de fumo e grafite, ou argilas, tais como caulim, bentonita ou montmorillonita, talco, mica e assemelhados.

Em uma modalidade da presente invenção, a carga é uma carga de carbonato de cálcio, uma carga de sílica ou uma mistura delas. O tipo e a proporção de carga adicionada depende das propriedades físicas desejadas para a composição de silicone curada. Em outra modalidade da invenção, a proporção de carga é de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da composição total. Em outra concretização da invenção, a proporção de carga é de 10 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso da composição total. Em mais uma outra modalidade da invenção, a proporção de carga é de 30 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso da composição total. A carga pode ser uma espécie única ou uma mistura de duas ou mais espécies.

Em uma outra modalidade da presente invenção, a

composição selante contém uma substância inorgânica da classe geral das denominadas "argilas" ou "nanoargilas". As "organoargilas" são argilas ou outros materiais estratificados que tenham sido tratados com moléculas orgânicas (também denominados agentes esfoliantes ou modificadores superficiais), capazes de sofrer reações de troca iônica com os cátions presentes nas superfícies das camadas intermediárias das camadas.

Em uma modalidade da invenção, os materiais de argila aqui usados incluem filossilicatos naturais ou sintéticos, particularmente, argilas esméctitas, tais como montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, montmorillonita de magnésio, nontronita, badeleíta, volkonscoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, kenaita, sobockita, svindordita, stenvesita, talco, mica, caulinita, bem como vermiculita, halosita, óxidos de alumínio, ou hidrotalcita. e assemelhados e suas misturas. Em outra modalidade, outros materiais estratificados úteis incluem minerais micáceos, tais como ilita e minerais mistos de ilita / esmectita estratificados, tais como rectorita, tarosovita, ledikita e misturas de ilitas com os minerais de argila citados acima. Qualquer material estratificado expansível, que sorva suficientemente as moléculas orgânicas, para aumentar o espaçamento das camadas intermediárias entre as plaquetas de filossilicatos adjacentes a pelo menos 5 angströms, ou a pelo menos 10 angströms, (quando o filossilicato é medido seco), pode ser usado na prática dessa invenção.

As partículas mencionadas acima podem ser naturais ou sintéticas, tal como argila de esmectita. Essa distinção pode influenciar o tamanho de partícula, e, para essa invenção, as partículas devem ter uma dimensão lateral entre 0,01 μm e 5 μm, e, de preferência, entre 0,05 μm e 2 μm, e, particularmente, entre 0,1 μm e 1 μm. A espessura ou a dimensão vertical das partículas pode variar entre 0,5 nm e 10 nm, e, de preferência, entre 1 nm e 5 nm.

Em mais uma outra modalidade da presente invenção, os compostos orgânicos e inorgânicos, úteis para o tratamento ou modificação das argilas e dos materiais estratificados, incluem tensoativos catiônicos, tais como amônio, cloreto de amônio, alquilamônio (primário, secundário, terciário e quaternário), derivados de fosfônio ou sulfônio de aminas alifáticas, aromáticas e arilalifáticas, fosfinas ou sulfetos. Essas moléculas orgânicas estão os "modificadores superficiais" ou "agentes esfoliantes" aqui discutidos. As moléculas orgânicas ou inorgânicas, úteis para o tratamento de argilas e materiais estratificados, incluem compostos de aminas (ou do íon amônio correspondente) com a estrutura $R^3R^4R^5N$, em que $R^3$, $R^4$ e $R^5$ são alquilas ou alcenos de 1 a 30 átomos de carbono, em uma modalidade, alquilas ou alcenos de 1 a 20 átomos de carbono, em outra modalidade, que podem ser iguais ou diferentes. Em uma modalidade, a molécula orgânica é uma amina terciária de cadeia longa, na qual $R^3$ é uma alquila ou alceno de 14 a 20 átomos de carbono. Em outra modalidade, $R^4$ e/ou $R^5$ também podem ser uma alquila ou alceno de 14 a 20 átomos de carbono. Em mais uma outra modalidade da

presente invenção, o modificador pode ser uma amina com a estrutura $R^6R^7R^8N$, em que $R^6$, $R^7$ e $R^8$ são alcoxissilanos de 1 a 30 átomos de carbono, ou uma combinação de alquilas ou alcenos e alcoxissilanos de 1 a 30 átomos de carbono.

As argilas adequadas, que são tratadas ou modificas para formar organoargilas, incluem, mas não são limitadas a, montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, montmorillonita de magnésio, nontronita, badeleíta, volkonscoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, kenaita, sobockita, svindordita, stenvesita, vermiculita, halasoita, óxidos de alumínio, hidrotalcita, ilita, rectorita, tarosovita, ledikita e suas misturas. As organoargilas da presente invenção podem compreender ainda um ou mais de amônio, alquilamônio primário, alquilamônio secundário, alquilamônio terciário, alquilamônio quaternário, derivados de fosfônio de aminas alifáticas, aromáticas ou arilalifáticas, fosfinas ou sulfetos, ou derivados de sulfônio de aminas alifáticas, aromáticas ou arilalifáticas, fosfinas ou sulfetos. Em uma modalidade da presente invenção, a organoargila é uma montmorillonita modificada por alquilamônio.

A proporção de argila incorporada na composição selante da presente invenção, de acordo com as modalidades da invenção, são, de preferência, uma proporção efetiva para proporcionar diminuição da permeabilidade do selante a gás. Em uma modalidade da presente invenção, a composição selante da presente invenção contém de 0 a cerca de 50 por cento em peso de nanoargila. Em outra modalidade, as composições da

presente invenção têm de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso de nanoargila.

As composições da presente invenção podem compreender, opcionalmente, um composto tensoativo não iônico, selecionado do grupos de tensoativos consistindo de poli (glicol etilênico), poli (glicol propilênico), óleo de rícino etoxilado, etoxilato de ácido oléico, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) e copolímeros de silicones e poliéteres (copolímeros de silicones - poliéteres), copolímeros de silicones e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, e suas misturas, em uma proporção variando de ligeiramente acima de 0 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso, particularmente, de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso, e, especialmente, de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 0,75 por cento em peso da composição total.

As composições da presente invenção podem ser preparadas usando outros ingredientes, que são convencionalmente empregados em composições de silicones de vulcanização à temperatura ambiente (RTV), tais como colorantes, pigmentos e plastificantes, desde que não interfiram com as propriedades desejadas.

Além do mais, essas composições podem ser preparadas usando polimerização em massa fundida, solvente e in situ de polímeros de siloxanos, como conhecido na técnica.

De preferência, os processos de mistura dos polímeros de diorganopolissiloxanos com polímeros pode ser feita

por contato dos componentes em um tombador ou outro meio de mistura física, seguido por mistura em massa fundida em uma extrusora. Alternativamente, os componentes podem ser misturados em massa fundida diretamente em uma extrusora, um Brabender ou em qualquer outro meio de mistura em massa fundida.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não limitantes.

Mistura de polidimetilsiloxano (PDMS) (Silanol 5000 e Silanol 50000, Gelest) foi misturada em massa fundida com LLDPE (índice de fluidez (MFI) 20, da Sabic) pelo misturador interno Hake a 150°C, 200 rpm, por um tempo de mistura total de 12 minutos. Três (3) dessas misturas foram preparadas com percentuais em peso de LLDPE de 10, 20 e 30, (consultar os Exemplos 1, 2 e 3, respectivamente, listados abaixo), pelo seguinte procedimento:

- misturar os silanóis 5000 cP e 50000 cP em uma razão 1:1;
- adicionar 70 por cento de mistura de silanóis no misturador Hake @ 150°C;
- iniciar o experimento usando a janela de programas;
- adicionar LLDPE ao misturador em pequenas proporções a um tempo de adição de 1 - 2 minutos;
- adicionar os 30 por cento remanescentes da mistura de silanóis no misturador;
- continuar a mistura por um total de 12 minutos; e
- ao final do 12° minuto, quando a rotação é interrompida automaticamente, coletar o material misturado em uma placa de Dish de vidro.

Os exemplos apresentados a seguir foram preparados

das bateladas obtidas usando o procedimento descrito acima:

Exemplo 1 - 52 gramas de mistura de silanóis (5000 e 50000 @ 50:50) + 6 gramas de LLDPE;

Exemplo 2 - 48 gramas de mistura de silanóis (5000 e 50000 @ 50:50) + 12 gramas de LLDPE; e

Exemplo 3 - 42 gramas de mistura de silanóis (5000 e 50000 @ 50:50) + 18 gramas de LLDPE.

Os Exemplos 1 a 3 foram depois usados para produzir folhas curadas, como apresentado a seguir.

As misturas de PDMS - LLDPE foram misturadas com silicato de n-propila (agente de reticulação, obtido da Gelest Chemicals, EUA) e óxido de dibutila e estanho solubilizado (DBTO) (catalisador, obtido da GE Silicones, Waterford, EUA), em proporções como as apresentadas na Tabela 1, usando um misturador manual por 5 - 7 minutos. As bolhas de ar foram removidas por vácuo, e a mistura foi despejada em um molde de teflon e mantida por 24 h sob condições ambientais (25°C e umidade percentual de 50). As folhas curadas foram removidas do molde após 24 h e mantidas na temperatura ambiente por sete dias, para cura completa.

Tabela 1

| Exemplos | Quantidade (gramas) | nPS mL | DBTO mL |
|---|---|---|---|
| Exemplo Comparativo 1 - mistura de silanóis | 50 | 1 | 0,06 |
| Exemplo 1 - silanol com 10% em peso de LLDPE | 50 | 0,9 | 0,05 |
| Exemplo 2 - silanol com 20% em peso | 50 | 0,72 | 0,04 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| de LLDPE | | | |
| Exemplo 3 - silanol com 30% em peso de LLDPE | 50 | 0,5 | 0,03 |

A permeabilidade a argônio dos Exemplos 1 a 3 e do Exemplo Comparativo 1 foi medida usando um ajuste de permeabilidade a gás. As medidas foram baseadas no método de volume variável, a uma pressão de 689,5 Pa (100 psi) e a uma temperatura de 25°C. As medidas foram repetidas sob condições idênticas por 2 a 3 vezes, para garantir a reprodutibilidade delas. Os resultados dos dados de permeabilidade são apresentados graficamente na Figura 1.

O método de volume variável, como o apresentado na Figura 1, mede a permeabilidade a argônio (Ar) em unidades "barreira" (0,0 a 1.200,0). Como mostrado na Figura 1, os Exemplos 1 a 3 apresentaram uma permeabilidade a Ar mais baixa, relativa ao Exemplo Comparativo 1.

Os Exemplos 5, 6 e 7 foram preparados como apresentado a seguir.

Uma mistura de polidimetilsiloxano (PDMS) (silanol 3000 e silanol 30000, silicones da GE) foi misturada em massa fundida com LLDPE (índice de fluidez (MFI) 20, da Sabic) em uma extrusora a 150°C, juntamente com a mistura de $CaCO_3$ Hakenuka TDD e $CaCO_3$ Omya. Os ajustes de temperatura do tambor são apresentados abaixo na Tabela 2.

Tabela 2

| Ajustes de temperatura: | |
|---|---|
| Tambores 1 e 2 | 75°C |
| Tambores 3 - 10 | 150°C |

| | |
|---|---|
| Tambores 11 - 15 | resfriamento a 45°C |

A taxa de alimentação foi ajustada a 22,7 kg/h (50 lb/h). As formulações do Exemplo Comparativo 4 e dos Exemplos 5 a 7 são apresentadas na Tabela 3 e foram produzidas em uma extrusora a 150°C.

Tabela 3

| | Silanol | Silanol | $CaCO_3$ | Sabic | Talco |
|---|---|---|---|---|---|
| Exemplos | 3.000 cP | 30.000 cP | (mistura 50:50 de Hakenuka TDD e Omya FT) | LLDPE | |
| Exemplo Comparativo 4 | 25,0 | 25,0 | 50,0 | - | - |
| Exemplo 5 | 22,7 | 22,7 | 50,0 | 4,7 | - |
| Exemplo 6 | 20,0 | 20,0 | 50,0 | 10,0 | - |
| Exemplo 7 | 20,0 | 20,0 | 25,0 | 10,0 | 25 |

O material extrudado foi coletado em cartuchos Semco de 170 gramas (6 onças).

O Exemplo Comparativo 4, e os Exemplos 5 a 7 foram então usados para produzir as folhas curadas, como apresentado a seguir.

As misturas de PDMS - LLDPE dos Exemplos 5 - 7 e do Exemplo Comparativo 4 foram misturadas com a Parte B (mistura de catalisador consistindo de óxido de dibutila e estanho, silicato de n-propila, aminopropiltrietoxissilano, negro de fumo e óleo de silicone) em uma razão 12,5:1 em um misturador Semkit por 6 minutos. A mistura foi depois despejada em um molde de teflon e mantida por 24 horas sob condições ambientais (25°C e umidade percentual de 50). As folhas

curadas foram removidas do molde após 24 horas e mantidas à temperatura ambiente por sete dias para cura completa.

Os dados de permeabilidade do Exemplo Comparativo 4 e dos Exemplos 5 a 7 com LLDPE e cargas são exibidos nas Figuras 2 e 3. Como mostrado nas Figuras 2 e 3, os Exemplos 5 a 7 apresentaram uma permeabilidade a Ar mais baixa, em relação ao Exemplo Comparativo 4.

Ainda que a modalidade preferida da presente invenção tenha sido ilustrada e descrita em detalhes, várias modificações, por exemplo, dos componentes, materiais e parâmetros vão ficar evidentes para aqueles versados na técnica, e intenciona-se que as reivindicações em anexo cubram todas essas modificações e variações, que ficam dentro do âmbito dessa invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição selante curável, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

(a) um diorganopolissiloxano apresentando permeabilidade a gás;

(b) pelo menos um polímero tendo uma permeabilidade a gás que é inferior à permeabilidade do polímero de diorganopolissiloxano (a);

(c) um agente de reticulação; e

(d) um catalisador para a reação de reticulação.

2. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero de diorganopolissiloxano, o componente (a), é um diorganopolissiloxano terminado em silanol tendo a fórmula:

$M_aD_bD'_c$

em que a = 2, b é igual ou superior a 1, c é zero ou um número inteiro positivo;

$M = (HO)_{3-x-y}R^1_xR^2_ySiO_{1/2}$;

em que x = 0, 1 ou 2, e y é 0 ou 1, com a condição de que x + y seja inferior ou igual a 2, $R^1$ e $R^2$ são radicais de hidrocarbonetos monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono;

$D = R^3R^4SiO_{1/2}$;

em que $R^3$ e $R^4$ são radicais de hidrocarbonetos monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono; e

$D' = R^5R^6SiO_{2/2}$;

em que $R^5$ e $R^6$ são selecionados independentemente de radicais de hidrocarbonetos monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono.

3. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero (b) é selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE); polipropileno (PP), poliisobutileno (PIB), poli (acetato de vinila) (PVAc), poli (álcool vinílico) (PVOH), poliestireno, policarbonato, poliéster tais como poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (tereftalato de butileno) (PBT), poli (naftalato de etileno) (PEN), poli (tereftalato de etileno) modificado com glicol (PETG); poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (cloreto de vinilideno), poli (fluoreto de vinilideno), poliuretano termoplástico (TPU), acrilonitrila - butadieno - estireno (ABS), poli (metacrilato de metila) (PMMA), poli (fluoreto de vinila) (PVF), poliamidas (náilons), polimetilpenteno, poliimida (PI), poli (éter - imida) (PEI), poli (éter - éter - cetona) (PEEK), polissulfona, poli (éter - sulfona), etileno - clorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno (PTFE), acetato de celulose, acetato butirato de celulose, poli (cloreto de vinila) plastificado, ionômeros (Surtyn), poli (sulfeto de fenileno) (PPS), estireno - anidrido maléico, poli (óxido de fenileno) (PPO) modificado, borracha de etileno - propileno (EPDM), polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretano (TPU), estireno - butadieno - estireno (SBS), estireno - etileno - butadieno - estireno (SEEBS), polimetilfenilsiloxano (PMPS), e misturas dos mesmos.

4. Composição selante, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero (b) é selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), e misturas dos mesmos.

5. Composição selante, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero (b) é selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), e misturas dos mesmos.

6. Composição selante, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero (b) é polietileno de baixa densidade linear (LLDPE).

7. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que contém pelo menos um componente opcional, selecionado do grupo consistindo de carga, promotor de adesão e tensoativo não iônico.

8. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o catalisador é um catalisador de estanho.

9. Composição selante, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o catalisador de estanho é selecionado do grupo consistindo de dilaurato de dibutilestanho, diacetato de dibutilestanho, dimetóxido de dibutilestanho, octoato de estanho, triceroato de isobutilestanho, óxido de dibutilestanho, óxido de dibutilestanho solubilizado, bis-diisooctilftalato de

dibutilestanho solubilizado, bis-diisooctilftalato de dibutilestanho, bis-acetilacetona de bis-tripropoxissilila e dioctil-estanho-dibutil-estanho, dióxido de dibutilestanho sililado, tris-uberato de carbometoxifenila e estanho, tri-ceroato de isobutilestanho, dibutirato de dimetilestanho, di-neodecanoato de dimetilestanho, tartarato de trietilestanho, dibenzoato de dibutilestanho, oleato de estanho, naftenato de estanho, hexoato de butilestanhotri-2-etilhexila, butirato de estanho, bis β-dicetonatos de diorganoestanho,e misturas dos mesmos.

10. Composição selante, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o promotor de adesão é selecionado do grupo consistindo de n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano, isocianurato de 1,3,5-tris(trimetoxissililpropila), γ-aminopropiltrietoxissilano, γ-aminopropiltrimetoxissilano, aminopropiltrimetoxissilano, bis-γ-trimetoxissililpropil) amina, N-fenil-γ-aminopropiltrimetoxissilano, trimetoxissilano triaminofuncional, γ-aminopropilmetildietoxissilano, γ-aminopropilmetildietoxissilano, metacriloxipropiltrimetoxissilano, metilaminopropiltrimetoxissilano, γ-glicidoxipropiletildimetoxissilano, γ-glicidoxipropiltrimetoxissilano, γ-glicidoxietiltrimetoxissilano, β-(3,4-epoxicicloexil) propiltrimetoxissilano, β-(3,4-epoxicicloexil) etilmetildimetoxissilano, isocianatopropiltrietoxissilano, isocianatopropilmetildimetoxissilano, β-cianoetiltrimetoxissilano, γ-acriloxipropiltrimetoxissilano, γ-metacriloxipropilmetildimetoxissilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxissilano, n-

etil-3-trimetoxissilil-2-metilpropanamina, e misturas dos mesmos.

11. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero de diorganopolissiloxano, componente (a), varia de cerca de 50 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso da composição total.

12. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero de diorganopolissiloxano, componente (a), varia de cerca de 60 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso da composição total.

13. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero, componente (b), varia de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso da composição total.

14. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero, componente (b), varia de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso da composição total.

15. Composição selante, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos uma carga é selecionada do grupo consistindo de argilas, nanoargilas, organoargilas, carbonato de cálcio moído, carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio coloidal, carbonato de cálcio tratado com compostos de estearatos ou ácido esteárico; sílica defumada, sílica precipitada, sílicas-géis, sílicas hidrofobizadas, sílicas-géis hidrofílicas, quartzo tri-

turado, quartzo moído, alumina, hidróxido de alumínio, hidróxido de titânio, argila, caulim, montmorillonita-bentonita, terra diatomácea, óxido de ferro, negro de fumo e grafite, talco, mica, e misturas dos mesmos.

16. Composição selante, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo não iônico é selecionado do grupo consistindo de poli (etileno glicol), poli (propileno glicol), óleo de rícino etoxilado, etoxilato de ácido oléico, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno e copolímeros de silicones e poliéteres, copolímeros de silicones e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, e misturas dos mesmos, em uma proporção variando de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso.

17. Composição selante, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tensoativo não iônico é selecionado do grupo consistindo de copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, copolímeros de silicones e poliéteres, copolímeros de silicones, e misturas dos mesmos.

18. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade do agente de reticulação, componente (c), varia de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da composição total.

19. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade de ca-

talisador, componente (d), varia de cerca de 0,005 por cento em peso a cerca de 1 por cento em peso da composição total.

20. Composição selante, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade de carga varia de cerca de 0 a cerca de 80 por cento em peso da composição total.

21. Composição selante, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade de promotor de adesão varia de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso da composição total.

22. Composição selante, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a argila é selecionada do grupo consistindo de montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, montmorillonita de magnésio, nontronita, beidellita, volkonscoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, cenaita, sobockita, svindordita, stenvesita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminatos, hidrotalcita, ilita, rectorita, tarosovita, ledikita e caulinita, e misturas dos mesmos.

23. Composição selante, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a argila é modificada com um composto de amina ou íon amônio tendo a estrutura $R^3R^4R^5N$, em que $R^3$, $R^4$ e $R^5$ são alquilas ou alcenos de 1 a 30 átomos de carbono,e misturas dos mesmos.

24. Composição selante, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADA** pelo fato de que $R^3$, $R^4$ e $R^5$ são alquilas ou alcenos de 1 a 20 átomos de carbono, e misturas dos mesmos.

25. Composição selante, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a argila é modificada com uma amina terciária, na qual $R^3$ é alquila ou alceno de 14 a 20 átomos de carbono, e misturas dos mesmos.

26. Composição selante, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADA** pelo fato de que $R^4$ e/ou $R^5$ é alquila ou alceno de 14 a 20 átomos de carbono, e misturas dos mesmos.

27. Composição selante, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a argila é modificada com uma amina ou íon amônio tendo a estrutura $R^6R^7R^8N$, em que pelo menos um de $R^6$, $R^7$ e $R^8$ é um alcoxissilano de 1 a 30 átomos de carbono e os remanescentes são alquilas ou alcenos de 1 a 30 átomos de carbono.

28. Composição selante, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um de $R^6$, $R^7$ e $R^8$ é um alcoxissilano de 1 a 20 átomos de carbono e os remanescentes são alquilas ou alcenos de 1 a 20 átomos de carbono.

29. Composição selante, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a argila é modificada com amônio, alquilamônio primário, alquilamônio secundário, alquilamônio terciário, alquilamônio quaternário, derivados de fosfônio de aminas alifáticas, aromáticas ou arilalifáticas, fosfinas ou sulfetos ou derivados de sulfônio de aminas alifáticas, aromáticas ou arilalifáticas, fosfinas ou sulfetos, e misturas dos mesmos.

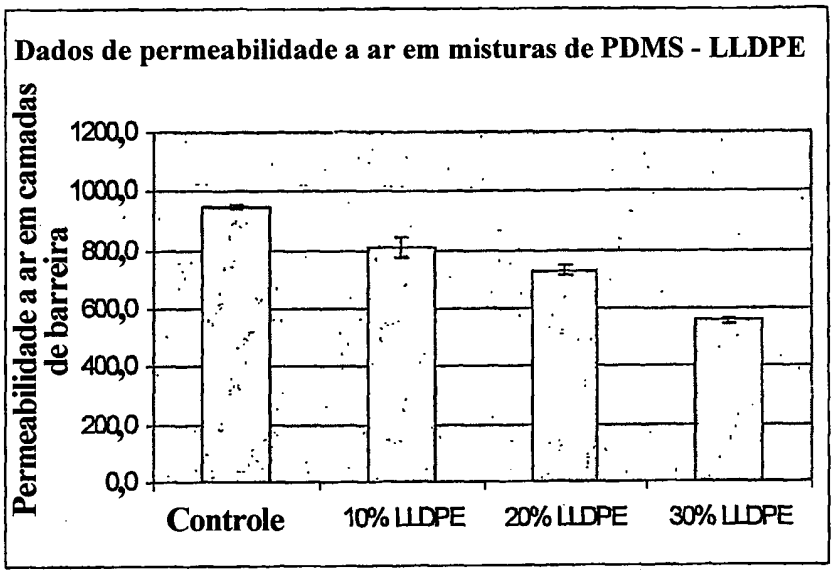
30. Composição selante, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a argila está presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 50 por cento em peso da dita composição.

31. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o agente de reticulação (c) é um silicato de alquila tendo a fórmula:

$(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$

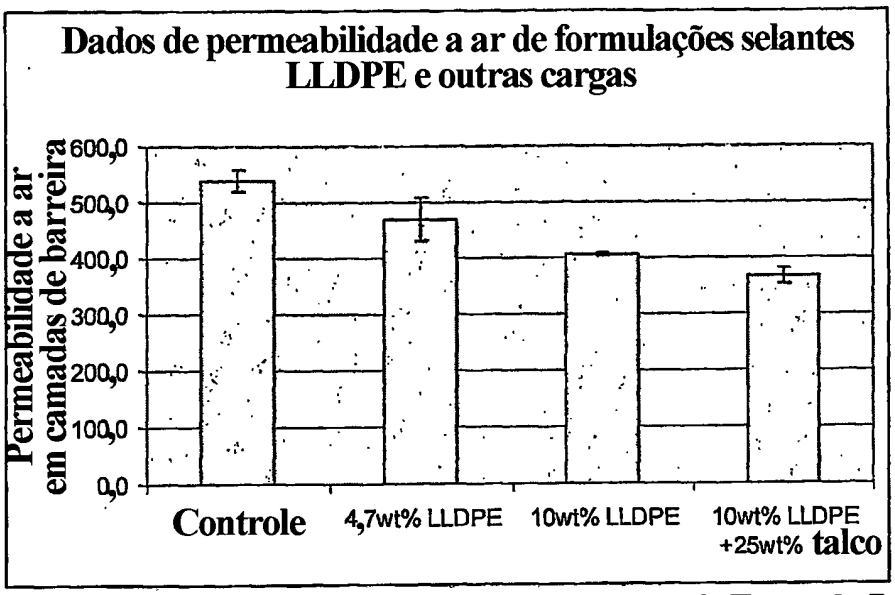
em que $R^{14}$, $R^{15}$, $R^{16}$ e $R^{17}$ são selecionados independentemente de radicais de hidrocarbonetos monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono.

# FIGURA 1

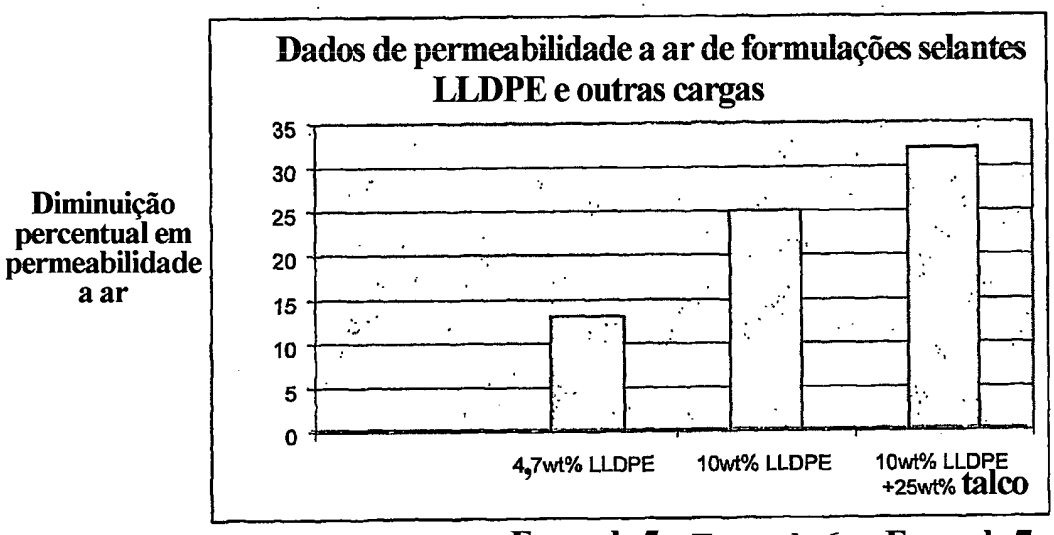



Exemplo comparativo 1 | Exemplo 1 | Exemplo 2 | Exemplo 3

# FIGURA 2


Dados de permeabilidade a ar de formulações selantes LLDPE e outras cargas
Permeabilidade a ar em camadas de barreira
600,0
500,0
400,0
300,0
200,0
100,0
0,0
Controle
4,7wt% LLDPE
10wt% LLDPE
10wt% LLDPE +25wt% talco
Exemplo comparativo 4
Exemplo 5
Exemplo 6
Exemplo 7

# FIGURA 3


Dados de permeabilidade a ar de formulações selantes LLDPE e outras cargas
Diminuição percentual em permeabilidade a ar
35
30
25
20
15
10
5
0
4,7wt% LLDPE
10wt% LLDPE
10wt% LLDPE +25wt% talco
Exemplo 5
Exemplo 6
Exemplo 7

PI0618773-0


RESUMO

"COMPOSIÇÕES SELANTES DE SILOXANO CURADAS À TEMPERATURA AMBIENTE DE PERMEABILIDADE A GÁS REDUZIDA"

A presente invenção proporciona uma composição selante de resina termoplástica de silicone curada à temperatura ambiente, com permeabilidade a gás reduzida, útil na manufatura de artigos de vidro, tais como para janelas e portas.