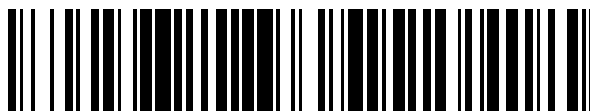


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 730**

51 Int. Cl.:

C08K 9/06 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2007 E 07866984 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 1994088**

54 Título: **Composición sellante que contiene un relleno de nanocompuesto inorgánico-orgánico**

30 Prioridad:

20.01.2006 US 336760

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2013

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
22 Corporate Woods Boulevard
Albany, NY 12211 , US**

72 Inventor/es:

**WILLIAMS, DAVID A.;
KUMAR, VIKRAM;
NESAKUMAR, EDWARD J. y
RAMAKRISHNAN, INDUMATHI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 398 730 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición sellante que contiene un relleno de nanocompuesto inorgánico-orgánico

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a una composición curable a temperatura ambiente que presenta, una vez curada, baja permeabilidad al(a los) gas(es).

10 Antecedentes de la invención

Las composiciones curables a temperatura ambiente (RTC por sus siglas en inglés) son bien conocidas por su uso como sellantes. En la fabricación de Unidades de Vidrio Aislante (IGU por sus siglas en inglés), por ejemplo, se colocan paneles de vidrio en forma paralela entre sí y se sellan en su periferia de tal manera que el espacio entre los paneles, o el espacio interior, esté completamente cerrado. El espacio interior típicamente se llena con un gas o mezcla de gases de baja conductividad térmica, por ejemplo argón. Las actuales composiciones sellantes de silicona curables de temperatura ambiente, aunque eficaces hasta cierto punto, todavía tienen una capacidad limitada para evitar la pérdida de gas aislante desde el espacio interior de una IGU. Con el tiempo, el gas escapará reduciendo la eficiencia del aislamiento térmico de la IGU hasta el punto en que se desvanece.

La adición de materiales de arcilla a los polímeros se conoce en el arte, sin embargo, la incorporación de arcillas en polímeros puede que no proporcione una mejora deseable en las propiedades físicas, particularmente en las propiedades mecánicas del polímero. Esto puede deberse, por ejemplo, a la falta de afinidad entre la arcilla y el polímero en la interfaz, o el límite entre la arcilla y el polímero en el material. La afinidad entre la arcilla y el polímero puede mejorar las propiedades físicas del nanocompuesto resultante al permitir que el material de arcilla se disperse uniformemente por todo el polímero. El área superficial relativamente grande de la arcilla, si se dispersa uniformemente, puede proporcionar más interfaces entre la arcilla y el polímero, y, posteriormente puede mejorar las propiedades físicas, mediante la reducción de la movilidad de las cadenas de polímero en estas interfaces. Por el contrario, la falta de afinidad entre la arcilla y el polímero puede afectar negativamente la resistencia y la uniformidad de la composición por tener focos concentrados de arcilla, en lugar de estar uniformemente dispersa a través de todo el polímero. La afinidad entre arcillas y polímeros está relacionada con el hecho de que las arcillas, por naturaleza, son generalmente hidrófilas mientras que los polímeros son generalmente hidrófobos.

La solicitud de patente estadounidense No. 2005/192.387 A1 divulga una composición de silicona RTC que comprende un diorganopolisiloxano terminado en silanol, un entrelazador, un catalizador, y un relleno. Los rellenos adecuados mencionados incluyen materiales inorgánicos en capas tales como grafito o arcilla.

El documento EP 1 457 527 A divulga composiciones poliméricas curables que producen artículos curados que tienen mayor resistencia a la intemperie y retardante de llama. Las composiciones incluyen un polímero polivinílico o de poliéter y un relleno de filosilicato hinchado con una sal iónica de alquil amonio cuaternario que comprende una cadena alquílica o una cadena de polioxialquileno.

El documento WO 2004/113429 A divulga composiciones de poliolefina/cera que contienen partículas de arcilla modificada como relleno. La modificación de la partículas de arcilla incluye un tratamiento de la superficie tanto con un amonio cuaternario como con un tensoactivo que tiene cadenas largas de alquilo. De esta forma, la temperatura de recristalización sobre su superficie con la temperatura de recristalización del polímero, con el propósito de producir una mejor permeabilidad del gas para la composición polimérica.

La patente estadounidense No. 5.972.448 A se refiere a la producción de materiales poliméricos de PET que tienen una permeabilidad reducida al dióxido de carbono debido a la incorporación de arcilla como relleno.

Por lo tanto, existe la necesidad de una composición RTC de permeabilidad reducida a los gases en comparación con la de las composiciones RTC conocidas. Cuando se emplea como el sellante para una IGU, una composición RTC de permeabilidad reducida a los gases retendrá el gas aislante dentro del panel durante un período de tiempo más largo en comparación con el de una composición RTC más permeable y por lo tanto, extenderá las propiedades aislantes de la IGU durante un período de tiempo más largo.

Resumen de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento de que diorganopolisiloxano curable terminado en silanol combinado con relleno de un cierto tipo después del curado exhibe una menor permeabilidad a los gases. La composición es especialmente adecuada para ser usada como sellante donde altas propiedades de barrera a los gases junto con las características deseadas de suavidad, capacidad de procesamiento y la elasticidad son importantes criterios de desempeño.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición curable que comprende:

a) al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol;
 b) al menos un agente de reticulación para el(los) diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en silanol;
 c) al menos un catalizador para la reacción de reticulación;
 5 d) una cantidad que mejora la acción de barrera para el gas de al menos un nanocompuesto inorgánico-orgánico como se define en la reivindicación 1, y, opcionalmente,
 e) al menos un polímero sólido que tiene una permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del(de los) diorganopolisiloxano(s) reticulado(s).

10 Cuando se utiliza como una barrera a los gases, por ejemplo, en la fabricación de una IGU, la composición anterior reduce la pérdida de gas(es) proporcionando así una vida de servicio más larga del artículo en el que se emplea.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 es una presentación gráfica de los datos de permeabilidad para las composiciones sellantes del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 1 y 2.

La Figura 2 es una presentación gráfica de los datos de permeabilidad para las composiciones sellantes del Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 3.

20 La Figura 3 es una presentación gráfica de los datos de permeabilidad para las composiciones sellantes del Ejemplo Comparativo 3 y los Ejemplos 4 y 5.

Descripción detallada de la invención

25 La composición sellante curable de la presente invención se obtiene mediante la mezcla de a) al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol; b) al menos un agente de reticulación para el(los) diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en silanol, c) al menos un catalizador para la reacción de reticulación; d) una cantidad que mejora la acción de barrera para el gas de al menos un nanocompuesto inorgánico-orgánico; y, opcionalmente, e) al menos un
 30 polímero sólido que tiene una permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del(de los) diorganopolisiloxano(s) reticulado(s), la composición después de curado exhibiendo una baja permeabilidad al(a los) gas(es).

35 Las composiciones de la invención son útiles para la fabricación de sellantes, revestimientos, adhesivos, juntas, y similares, y son particularmente adecuadas para su uso en selladores destinados a unidades de vidrio aislante.

Cuando se describe la invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados, a menos que se indique lo contrario.

40 Definiciones

El término "exfoliación" como se usa aquí describe un procedimiento en el que los paquetes de plaquetas de nanoarcilla se separan una de la otra en una matriz de polímero. Durante la exfoliación, las plaquetas en la región
 45 más externa de cada paquete se escinden, dejando al descubierto más plaquetas para la separación.

El término "galería", como se usa aquí describe el espacio entre capas paralelas de las plaquetas de arcilla. El espaciado de la galería cambia dependiendo de la naturaleza de la molécula o del polímero que ocupa el espacio. El espacio interlaminar entre las plaquetas individuales de nanoarcilla varía, dependiendo nuevamente del tipo de moléculas que ocupan el espacio.

50 El término "intercalante" como se usa aquí incluye cualquier compuesto inorgánico u orgánico capaz de entrar en la galería de arcilla y unirse a su superficie.

55 El término "intercalado" tal como se utiliza en la presente memoria designa un complejo químico de arcilla en el que el espaciado de la galería de arcilla se ha incrementado debido al proceso de modificación de la superficie. Bajo condiciones adecuadas de temperatura y cizallamiento, un intercalado es capaz de exfoliarse en una matriz de resina.

60 Tal como se utiliza aquí, el término "intercalación" se refiere a un procedimiento para formar un intercalado.

La expresión "nanopartículas inorgánicas" como se usa aquí describe material estratificado inorgánico, por ejemplo, arcilla, con una o más dimensiones, tales como longitud, ancho o espesor, en el rango de tamaño nanométrico y que es capaz de experimentar intercambio iónico.

65 La expresión "baja permeabilidad al(a los) gas(es)" tal como se aplica a la composición curada de esta invención se

entiende que significa un coeficiente de permeabilidad de argón no mayor a aproximadamente 900 barrers (1 barrer = 10^{-10} (STP)/cm.s (cm de Hg)) medido de acuerdo con el método de volumen variable y presión constante a una presión de 100 psi y una temperatura de 25° C.

5 La expresión "arcilla modificada" como se usa en la presente memoria designa un material de arcilla, por ejemplo, nanoarcilla, que ha sido tratada con cualquier compuesto inorgánico u orgánico que sea capaz de experimentar reacciones de intercambio iónico con los cationes presentes en las superficies entre capas de la arcilla.

10 El término "nanoarcilla" como se usa en la presente memoria describe materiales de arcilla que poseen una morfología única con dimensiones en el rango nanométrico. Las nanoarcillas pueden formar complejos químicos con un intercalante que se une iónicamente a las superficies entre las capas que forman las partículas de arcilla. Esta asociación de intercalante y de partículas de arcilla produce como resultado un material que es compatible con muchos tipos diferentes de resinas de acogida lo que permite que el relleno de arcilla se disperse en el mismo.

15 Tal como se utiliza aquí, el término "nanopartículas" se refiere a tamaños de partícula, que generalmente se determinan por un diámetro aproximadamente menor a 1000 nm.

20 Como se usa en la presente memoria, el término "plaquetas" se refiere a las capas individuales del material en capas.

La composición curable de la presente invención incluye al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol (a). Los diorganopolisiloxanos terminados en silanol (a) incluyen a aquellos de la fórmula general:



25 en la que "a" es 2, y "b" es igual o mayor que 1 y "c" es cero o positivo; M es



30 donde "x" es 0, 1 o 2 y "y" es o bien 0 o 1, sujeto a la limitación de que x + y sea menor que, o igual a 2, R^{21} y R^{22} es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es

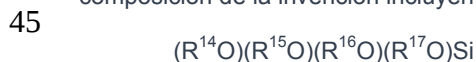


35 en la que R^{23} y R^{24} es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono, y D' es



40 en la que R^{25} y R^{26} cada uno independientemente es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono.

Los reticuladores adecuados (b) para el(los) diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en silanol presentes en la composición de la invención incluyen silicatos de alquilo de la fórmula general:



50 en la que R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono. Los reticuladores de este tipo incluyen, silicato de n-propilo, tetraetilorto silicato y metiltrimetoxisilano y compuestos similares de alcoxisilano sustituidos con alquilo, y similares.

55 Los catalizadores adecuados (c) para la reacción de reticulación del(de los) diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en silanol pueden ser cualquiera de los conocidos por ser útiles para facilitar la reticulación de tales siloxanos. El catalizador puede ser un compuesto que contiene metal o no metálico. Los ejemplos de compuestos útiles que contienen metal incluyen a aquellos de estaño, titanio, circonio, plomo, hierro, cobalto, antimonio, manganeso, bismuto y zinc.

60 En una realización de la presente invención, los compuestos que contienen estaño útiles como catalizadores de reticulación incluyen: dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, octoato de estaño, triceroato de isobutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño soluble, bis-diisooctilftalato de dibutilestaño, bis-tripropoxisilil diocilestaño, bis-acetilacetona dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño sililado, carbometoxifenil estaño tris-uberato, isobutilestaño triceroato, dibutirato de dimetilestaño, dimetilestaño di-neodecanoato, tartrato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, butilestaño-tri-2-etilhexilhexoato, butirato de estaño, diorganoestaño bis β -dicetonatos, y similares. Los catalizadores
65 útiles que contienen titanio incluyen: compuestos quelados de titanio, por ejemplo, 1,3-propanodioxitanio

bis(etilacetoacetato), di-isopropoxititanio bis(etilacetoacetato), y titanatos de tetraalquilo, por ejemplo, titanato de tetra-n-butilo y el titanato de tetraisopropilo. En aún otra realización de la presente invención, los diorganoestaño bis β -dicetonatos se utilizan para facilitar la reticulación en una composición sellante de silicona.

- 5 El nanocompuesto inorgánico-orgánico (d) de la presente invención se compone de al menos un componente inorgánico que es un compuesto inorgánico de nanopartículas en capas y al menos un componente orgánico que es un organopolisiloxano de amonio cuaternario.

- 10 El compuesto de nanopartículas inorgánicas de la presente invención puede ser natural o sintético tales como arcilla de esmectita, y debe tener ciertas propiedades de intercambio iónico tal como en arcillas de esmectita, rectorita, vermiculita, illita, micas y sus análogos sintéticos, incluyendo laponita, montmorillonita de mica sintética y mica tetrasilícica.

- 15 Las nanopartículas pueden tener una dimensión lateral máxima promedio (ancho) en una primera forma de realización de entre aproximadamente 0,01 μm y aproximadamente 10 μm , en una segunda forma de realización entre aproximadamente 0,05 μm y aproximadamente 2 μm , y en una tercera forma de realización entre aproximadamente 0,1 μm y aproximadamente 1 μm . La dimensión vertical máxima promedio (espesor) de las nanopartículas puede variar, en general, en una primera forma de realización entre aproximadamente 0,5 nm y aproximadamente 10 nm y en una segunda forma de realización entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 5 nm.

- 20 Los materiales útiles de nanopartículas inorgánicas de la invención incluyen filosilicatos naturales o sintéticos, particularmente arcillas esmécticas, tales como montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, talco, mica, caolinita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, o hidrotalcitas, minerales micáceos, tales como minerales de illita e illita mezclada en capas/esmectita tales como rectorita, tarosovita, ledikita y mezclas de illitas con uno o más de los minerales de arcilla mencionados anteriormente. Cualquier material en capas que puede hincarse que absorba suficientemente las moléculas orgánicas para aumentar la separación entre capas entre plaquetas adyacentes de filosilicatos hasta al menos 30 aproximadamente 5 angstroms, o hasta al menos aproximadamente 10 angstroms, (cuando se mide el filosilicato seco) se puede utilizar en la producción del nanocompuesto inorgánico-orgánico de la invención.

- 35 El material inorgánico modificado en nanopartículas de la invención se obtiene poniendo en contacto cantidades de partículas inorgánicas en capas que poseen cationes intercambiables, por ejemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , y Mg^{2+} , con al menos un organopolisiloxano que contiene amonio. El material modificado en partículas resultante es un nanocompuesto inorgánico-orgánico (d) que posee iones amonio organopolisiloxano intercalados.

- 40 El organopolisiloxano que contiene amonio contiene dos grupos amonio. Los grupos de amonio cuaternario se ubican en los extremos terminales del organopolisiloxano.

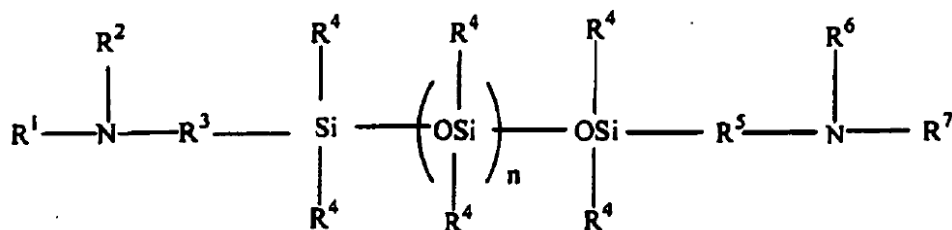
- 45 Las composiciones de nanopartículas inorgánicas en capas de la presente invención no necesitan ser convertidas a una forma de intercambio de protones. Típicamente, la intercalación de un ion de amonio de organopolisiloxano en el material en nanopartículas inorgánico en capas se logra mediante intercambio catiónico usando procesos con solventes y libres de solventes. En el proceso a base de solvente, el componente de amonio de organopolisiloxano se coloca en un disolvente que es inerte frente a la polimerización o reacción de acoplamiento. Los disolventes particularmente adecuados son agua o agua-etanol, acetona-agua y como sistemas de co-disolvente polar-agua. Luego de la remoción del disolvente, se obtienen concentrados de partículas intercalados. En el proceso libre de disolvente, se requiere usualmente un mezclador de alto corte para llevar a cabo la reacción de intercalación. El nanocompuesto inorgánico-orgánico puede estar en forma de una suspensión, gel, pasta o de un sólido.

- 50 Los compuestos de organopolisiloxano que contienen amonio descritos en este documento son partículas de forma macroscópicamente esférica con un diámetro de 0,01 a 3,0 mm, un área superficial específica de 0 a 1000 m^2/g , un volumen específico de poro de 0 a 5,0 ml/g, una densidad aparente de 5,0 a 1000 g/l, así como una sustancia en base seca en relación con el volumen de 50 a 750 g/l.

- 55 Un método de preparación de un organopolisiloxano que contienen amonio implica la reacción de un aminosilano primario, secundario o terciario que posee al menos un grupo alcoxi hidrolizable, con agua, opcionalmente en presencia de un catalizador, para lograr la hidrólisis y posterior condensación del silano y producir un organopolisilano terminado en amina que después es cuaternizado con un reactivo de cuaternización adecuado tal como un ácido mineral y/o haluro de alquilo para proveer el organopolisiloxano que contienen amonio. Un método de este tipo es descrito en la patente estadounidense No. 5.130.396. A este respecto, la patente estadounidense No. 6.730.766, describe procesos para la fabricación de polisiloxano cuaternizado por medio de la reacción de polisiloxano con la función epoxi.

- 65 Los organopolisiloxanos que contienen amonio de la invención se preparan por medio de cuaternización de un

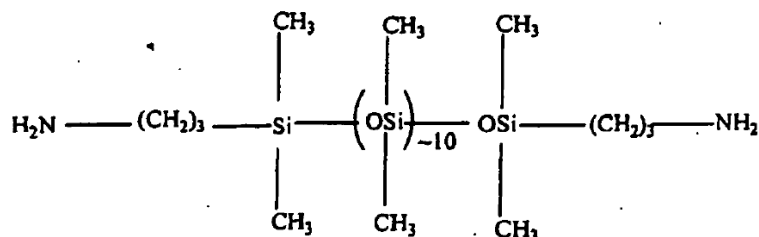
organopolisiloxano que contiene amina primaria, secundaria o terciaria con un reactivo de cuaternización. Los organopolisiloxanos que contienen amina tienen la fórmula general:



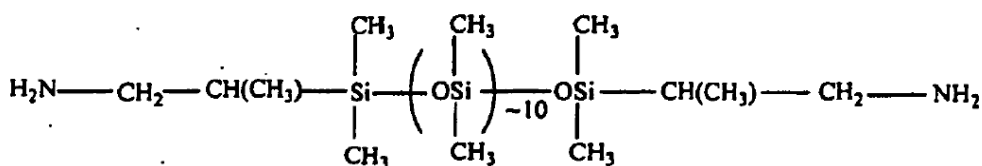
en la que R^1 , R^2 , R^6 , y R^7 , cada uno independientemente es H, hidrocarbilo de hasta 30 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, etc., o R^1 y R^2 juntos o R^6 y R^7 juntos forman un grupo puente divalente de hasta 12 átomos de carbono, R^3 y R^5 cada uno independientemente es un grupo puente divalente de hidrocarburo de hasta 30 átomos de carbono, que contienen opcionalmente uno o más átomos de oxígeno y/o de nitrógeno en la cadena, por ejemplo, alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 carbonos, tal como $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, etc., cada R^4 es independientemente un grupo alquilo, y n es de 1 a 20 y ventajosamente es de 6 a 12.

Estos y organopolisiloxanos similares que contienen amina se puede obtener mediante procedimientos conocidos y convencionales, por ejemplo haciendo reaccionar una amina olefínica, tal como alilamina con un polidiorganosiloxano que posee enlaces Si-H en presencia de un catalizador de hidrosilación, tal como, un catalizador de hidrosilación que contiene platino como se describe en la patente estadounidense No. 5.026.890.

Los organopolisiloxanos específicos que contienen amina que son útiles para la preparación de los organopolisiloxanos que contienen amonio incluyen aquí la mezcla comercial de



y



Opcionalmente, la presente composición curable también puede contener al menos un polímero sólido (e) que tiene permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del diorganopolisiloxano reticulado. Los polímeros adecuados incluyen polietilenos tales como polietileno de baja densidad (LDPE por sus siglas en inglés), polietileno de muy baja densidad (VLDPE por su sigla en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE por sus siglas en inglés) y polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés), polipropileno (PP), poliisobutileno (PIB), acetato de polivinilo (PVAc por su sigla en inglés), alcohol polivinílico (PVOH por sus siglas en inglés), poliestireno, policarbonato, poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés), tereftalato de polibutileno (PBT por sus siglas en inglés), naftalato de polietileno (PEN por sus siglas en inglés), tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG por sus siglas en inglés); cloruro de polivinilo (PVC por sus siglas en inglés), cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilideno, poliuretano termoplástico (TPU por sus siglas en inglés), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA), fluoruro de polivinilo (PVF por sus siglas en inglés), poliamidas (nilones), polimetilpenteno, poliimida (PI), polietirimida (PEI), poliéter éter cetona (PEEK por sus siglas en inglés), polisulfona, poliéter sulfona, etileno clorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno (PTFE), acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, cloruro de polivinilo plastificado, ionómeros (Surlyn), sulfuro de polifenileno (PPS por sus siglas en inglés), estireno-anhídrido maleico, óxido de polifenileno modificado (PPO por sus siglas en inglés), y similares y mezcla de los mismos.

El(Los) polímero(s) opcional(es) también puede(n) ser de naturaleza elastomérica, los ejemplos incluyen, pero no

están limitados a caucho de etileno-propileno (EPDM por sus siglas en inglés), polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretano (TPU), estireno-butadieno-estireno (SBS por sus siglas en inglés), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS por sus siglas en inglés), polimetilfenil siloxano (PMPS por sus siglas en inglés), y similares.

Estos polímeros opcionales se pueden mezclar ya sea solos o en combinaciones o en forma de copolímeros, por ejemplo mezclas de policarbonato-ABS, mezclas de policarbonato poliéster, polímeros injertados, tales como polietilenos injertados con silano, y poliuretanos injertados con silano.

En una realización de la presente invención, la composición curable contiene un polímero seleccionado del grupo que consiste en polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y mezclas de los mismos. En otra realización de la invención, la composición curable tiene un polímero seleccionado del grupo que consiste de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y mezcla de los mismos. En aún otra realización de la presente invención, el polímero opcional es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

La composición sellante curable puede contener uno o más de otros rellenos, además de un componente de un nanocompuesto inorgánico-orgánico (d). Los rellenos adicionales adecuados para uso aquí incluyen carbonatos de calcio precipitado y coloidal que han sido tratados con compuestos tales como ácido esteárico o estearato de éster; sílices de refuerzo tales como sílices pirógenas, sílices precipitadas, geles de sílice y sílices hidrófobas y geles de sílice; cuarzo triturado y molido, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de titanio, tierra de diatomeas, óxido de hierro, negro de carbono, grafito, mica, talco, y similares, y mezclas de los mismos.

La composición sellante curable de la presente invención también puede incluir uno o más alcoxisilanos como promotores de adhesión. Los promotores útiles de adhesión incluyen N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis- γ -trimetoxisililpropil)amina, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional, γ -aminopropilmetildietoxisilano, γ -aminopropilmetildietoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxietiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxyciclohexil)propiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxyciclohexil)etilmetildimetoxisilano, isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, β -cianoetiltrimetoxisilano, γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 4-amino-3,3,-dimetilbutiltrimetoxisilano, y N-etil-3 trimetoxisilil-2-metilpropanamina, y similares. En una realización, el promotor de adhesión puede ser una combinación de n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano y 1,3,5-tris (trimetoxisililpropil) isocianurato.

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir uno o más tensoactivos no iónicos tales como polietilén glicol, polipropilén glicol, aceite de ricino etoxilado, etoxilato de ácido oleico, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de óxido de etileno (EO por sus siglas en inglés) y óxido de propileno (PO por sus siglas en inglés) y copolímeros de siliconas y poliéteres (copolímeros de poliéter de silicona), copolímeros de siliconas y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y mezclas de los mismos.

Las composiciones sellantes curables de la presente invención pueden incluir aún otros ingredientes que son convencionalmente empleados en composiciones que contienen silicona RTC tales como colorantes, pigmentos, plastificantes, antioxidantes, estabilizadores UV, biocidas, etc., en cantidades conocidas y convencionales en tanto que no interfieran con las propiedades deseadas para las composiciones curadas.

Las cantidades de diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en silanol, reticulante(s), catalizador(es) de reticulación, nanocompuesto(s) inorgánico-orgánico(s), polímero(s) sólidos(s) opcional(es) de permeabilidad a los gases inferior que el(los) diorganopolisiloxano(s) reticulado(s), material(es) de relleno opcional(es) que no sea el nanocompuesto inorgánico-orgánico, promotor(es) de adhesión opcional(es) y tensoactivo(s) iónico(s) opcional(es) pueden variar ampliamente y, ventajosamente, se puede seleccionar de entre los intervalos indicados en la siguiente tabla. Las composiciones curables en este documento contienen nanocompuesto inorgánico-orgánico en una cantidad, por supuesto, que mejora sus propiedades de barrera a los gases.

Tabla 1: Rangos de las cantidades (porcentaje en peso) de los componentes de la composición curable de la invención

Componentes de la composición curable	Primer <u>Rango</u>	Segundo <u>Rango</u>	Tercer <u>Rango</u>
Diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en siloxano	50 - 99	70 - 99	80 - 85
Reticulador(es)	0,1 - 10	0,3 - 5	0,5 - 1,5
Catalizador(es) de reticulación	0,001 - 1	0,003 - 0,5	0,005 - 0,2
Nanocompuesto(s) inorgánico-orgánico(s)	0,1 - 50	10 - 30	15 - 20
Componentes de la composición curable	Primer <u>Rango</u>	Segundo <u>Rango</u>	Tercer <u>Rango</u>
Polímero(s) sólido(s) de permeabilidad inferior a los gases que el(los) diorganopolisiloxano(s) reticulado(s)	0 - 50	5 - 40	10 - 35
Relleno(s) diferente(s) al nanocompuesto inorgánico-orgánico	0 - 90	5 - 60	10 - 40
Promotor(es) de adhesión de silano	0 - 20	0,1 - 10	0,5 - 2
Tensoactivo(s) iónico(s)	0 - 10	0,1 - 5	0,5 - 0,75

5 Las composiciones curables aquí pueden obtenerse por medio de procedimientos que son bien conocidos en el arte, por ejemplo, mezcla en estado fundido, mezcla de extrusión, mezcla en solución, mezcla en seco, mezcla en un mezclador Banbury, etc., en presencia de humedad para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea.

10 Preferiblemente, los métodos de mezcla de los polímeros de diorganopolisiloxano con polímeros puede lograrse poniendo en contacto los componentes en un recipiente de volteo u otro medio físico de mezcla, seguido por mezcla en estado fundido en un extrusor. Alternativamente, los componentes pueden ser mezclados en estado fundido directamente en un extrusor, Brabender o cualquier otro medio de mezcla en estado fundido.

15 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo comparativo 1 y Ejemplos 1 - 2

20 El nanocompuesto inorgánico-orgánico se preparó colocando en primer lugar 10 g de siloxano terminado en amino propilo ("GAP 10", longitud del siloxano de 10, de GE Silicones, Waterford, EE.UU.) en un matraz fondo redondo de una sola boca de 100 ml y añadiendo 4 ml de metanol disponible de Merck. Se añadieron 2,2 ml de HCl concentrado muy lentamente con agitación. La agitación se continuó durante 10 minutos. Se añadieron 900 ml de agua a un matraz fondo redondo de tres bocas de 2000 ml equipado con un condensador y un agitador mecánico en la parte superior. Se añadieron 18 g de arcilla Cloisite de Na⁺ (montmorillonita natural disponible en Southern Clay Products) al agua muy lentamente con agitación (velocidad de agitación de aproximadamente 250 rpm). Se añadió luego la solución de cloruro de amonio (preparado con anterioridad) muy lentamente a la mezcla de arcilla-agua. Se agitó la mezcla durante 1 hora y se deja reposar durante la noche. Se filtró la mezcla a través de un embudo Buckner y se suspendió el sólido obtenido con 800 ml de metanol, se agitó durante 20 minutos, y luego se filtró la mezcla. Se secó el sólido en un horno a 80° C durante aproximadamente 50 horas.

30 Para proporcionar 2,5 por ciento en peso del nanocompuesto, se introdujeron 224,25 g de OMCTS (octametilsiliclotetrasiloxano) y 5,75 g de arcilla modificada GAP 10 (nanocompuesto inorgánico-orgánico preparado con anterioridad) en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con agitador en la parte superior y condensador. Se agitó la mezcla a 250 rpm durante 6 horas a temperatura ambiente. Se incrementó la temperatura a 175° C mientras se continuaba con la agitación. Se añadieron 0,3 g de CsOH en 1 ml de agua en el recipiente de reacción a través del septum. Después de 15 minutos, comenzó la polimerización de OMCTS y se añadieron 0,5 ml de agua con la adición de 0,5 ml adicionales de agua después de 5 minutos. Se continuó el calentamiento y la agitación durante 1 hora después de lo cual se añadieron 0,1 ml de ácido fosfórico para la neutralización. Se determinó el pH de la mezcla de reacción después de 30 minutos. Se continuó la agitación y el calentamiento durante otros 30 minutos y se determinó nuevamente el pH de la mezcla de reacción para garantizar la neutralización completa. La destilación de los compuestos cíclicos se llevó a cabo a 175° C y después de eso se enfrió la mezcla a temperatura ambiente.

Se realizó el mismo procedimiento con 5 por ciento en peso de arcilla modificada GAP 10.

45 Los procedimientos de polimerización se realizaron con 2,5% en peso y 5% en peso (véase la Tabla 1) de arcillas modificadas GAP 10 (preparadas con anterioridad). Se utilizaron luego los polímeros in situ con diferentes cantidades de arcilla para elaborar láminas curadas de la siguiente manera: Se mezclaron in situ formulaciones de arcilla modificada GAP 10 de polidimetilsiloxanos terminados en silanol (PDMS), (Silanol 5000, un polidimetilsiloxano terminado en silanol de 5000 cs nominales y Silanol 50.000, un polidimetilsiloxano terminado en silanol de 50.000 cs nominales, ambos disponibles de la compañía Gelest, Inc.) con reticulador NPS (n-propil silicato, disponible de Gelest, Inc.) y catalizador DBTO solubilizado (óxido de dibutil estaño solubilizado, disponible de GE Silicones, Waterford, EE.UU.) usando un mezclador de mano durante 5 - 7 min removiendo las burbujas de aire al vacío. Se vertió luego la mezcla en un molde que forma una lámina de Teflon y se la mantuvo durante 24 horas bajo

condiciones ambientales (25° C y 50% de humedad). Se removieron las láminas parcialmente curadas del molde después de 24 horas y se mantuvo a temperatura ambiente durante siete días para un curado completo.

Tabla 1

Ejemplo Comparativo 1	gramos	% en peso de NPS	% en peso de DBTO
	50	2	1,2
Ejemplo 1: silanol in situ con 2,5% en peso de arcilla modificada	gramos	% en peso de NPS	% en peso de DBTO
	50	2	1,2
Ejemplo 2: silanol in situ con 5% en peso de arcilla modificada	50	2	1,2

La permeabilidad de argón se midió usando una disposición para medir la permeabilidad al gas. La permeabilidad de argón se midió usando una disposición para medir la permeabilidad al gas como en los ejemplos anteriores. Las mediciones se basaron en el método de volumen variable a una presión de 690 MPa (100 psi) y a una temperatura de 25° C. Las mediciones se repitieron en condiciones idénticas 2 - 3 veces con el fin de garantizar su reproducibilidad.

Los datos de permeabilidad para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 1 y 2 se presentan gráficamente en la Figura 1.

Ejemplo Comparativo 2 y Ejemplo 3

El Ejemplo 3 (véase la Tabla 2) se preparó mezclando 45 gramos de PDMS y 5 gramos de arcilla modificada GAP 10 (preparada con anterioridad) y se siguieron procedimientos similares de polimerización in situ mezclando con 2% en peso de NPS, 1,2% en peso de DBTO, utilizando una mezcladora de mano durante 5 - 7 minutos con remoción de las burbujas de aire al vacío. Se vertió cada mezcla en un molde que forma una lámina de Teflon y se la mantuvo durante 24 horas bajo condiciones ambientales (25° C y 50% de humedad) para curar parcialmente los componentes de PDMS. Las láminas parcialmente removidas curadas fueron removidas del molde después de 24 horas y mantenidas a temperatura ambiente durante siete días para un curado completo.

Tabla 2

Ejemplo Comparativo 2: mezcla de silanol	gramos	% en peso de NPS	% en peso de DBTO
	50	2	1,2
Ejemplo 3: silanol in situ con 5% en peso de arcilla modificada	50	2	1,2

La permeabilidad de argón se midió usando una disposición para medir la permeabilidad al gas como en los ejemplos anteriores. La permeabilidad de argón se midió usando una disposición para medir la permeabilidad al gas como en los ejemplos anteriores. Las mediciones se basaron en el método de volumen variable a una presión de 690 MPa (100 psi) y a una temperatura de 25° C. Las mediciones se repitieron en condiciones idénticas 2 - 3 veces con el fin de garantizar su reproducibilidad.

Los datos de permeabilidad para el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 3 se presentan gráficamente en la Figura 2.

Ejemplo Comparativo 3 y Ejemplos 4 y 5

Los nanocompuestos inorgánico-orgánico de los Ejemplos 4 y 5 se prepararon mediante la introducción de 1 gramo de cloruro de octadecildimetil(3-trimetoxisilil propil)amonio (disponible de Gelest, Inc.) en un vaso de precipitados de 100 ml y añadiendo lentamente 50 ml de metanol (disponible de Merck). Se añadieron 30 gramos de arcilla Cloisite 15A ("C-15A", una arcilla de montmorillonita modificada con 125 miliequivalentes de cloruro de dimetil amonio de sebo deshidrogenado por 100 g de arcilla disponible de Southern Clay Products) muy lentamente a un vaso de precipitados de 5 litros que contenía una disolución de agua: metanol (proporción de 1:3, 3,5 L) y equipado con un agitador mecánico en la parte superior que agitó la mezcla a una velocidad de aproximadamente 400 rpm. La agitación continuó durante 12 horas. Se añadió luego el cloruro de octadecildimetil (3-trimetoxisilil propil)) amonio (preparado anteriormente) muy lentamente. La mezcla se agitó durante 3 horas. Después de eso, se filtró la mezcla a través de un embudo Buckner y se suspendió el sólido obtenido con una disolución de agua: metanol (1:3) varias veces antes de ser filtrada de nuevo. Se secó el sólido en el horno a 80° C aproximadamente durante 50 horas.

Las mezclas indicadas anteriormente se usaron para elaborar las láminas curadas de la siguiente manera: se mezclaron formulaciones de arcilla modificada de PDMS-silipropilo con NPS y DBTO, como se enumera en la Tabla 3, utilizando una mezcladora de mano durante 5 - 7 minutos removiendo las burbujas de aire al vacío. Se vertió cada mezcla en un molde que forma una lámina de Teflon y se la mantuvo durante 24 horas bajo condiciones ambientales

(25° C y 50% de humedad) para curar parcialmente los componentes de PDMS. Las láminas parcialmente removidas curadas fueron removidas del molde después de 24 horas y mantenidas a temperatura ambiente durante siete días para un curado completo.

5

Tabla 3

	gramos	% en peso de NPS	% en peso de DBTO
Ejemplo Comparativo 3: mezcla de silanol	50	2	1,2
Ejemplo 4: mezcla de silanol con 5 phr de arcilla modificada	50	2	1,2
Ejemplo 5: mezcla de silanol con 10 phr de arcilla modificada	50	2	1,2

10

La permeabilidad de argón se midió usando una disposición para medir la permeabilidad al gas como en los ejemplos anteriores. La permeabilidad de argón se midió usando una disposición para medir la permeabilidad al gas como en los ejemplos anteriores. Las mediciones se basaron en el método de volumen variable a una presión de 690 MPa (100 psi) y a una temperatura de 25° C. Las mediciones se repitieron en condiciones idénticas 2 - 3 veces con el fin de garantizar su reproducibilidad.

15

Los datos de permeabilidad para el Ejemplo Comparativo 3 y los Ejemplos 4 y 5 se presentan gráficamente en la Figura 3.

20

Los datos de permeabilidad se presentan gráficamente en las Figuras 1, 2 y 3. Como se muestra en los datos, la permeabilidad de argón en el caso de las composiciones sellantes curadas de la invención (Ejemplos 1 y 2 de la Figura 1, Ejemplo 3 de la Figura 2 y Ejemplos 4 y 5 de la Figura 3) era significativamente menor que la de las composiciones sellantes curadas fuera del alcance de la invención (Ejemplos Comparativos 1 - 3 de las Figuras 1 - 3, respectivamente). En total, mientras que los coeficientes de permeabilidad de argón de las composiciones sellantes de los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 exceden los $318 \cdot 10^{-15}$ mol/m.s.Pa (950 barrers), aquellos de los Ejemplos 1 - 3, 4 y 5 ilustrativos de composiciones sellantes de esta invención no excedieron los $293 \cdot 10^{-15}$ mol/m.s.Pa (875 barrers) y en algunos casos, estaban muy por debajo de este nivel de coeficiente de permeabilidad de argón (véase, en particular, los ejemplos 2, 4 y 5).

25

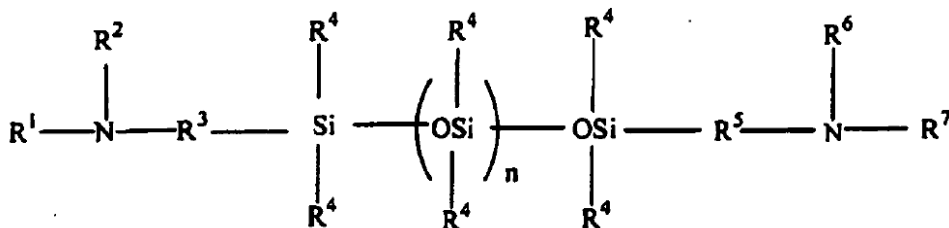
REIVINDICACIONES

1. Una composición sellante curable que comprende:

- a) al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol;
- b) al menos un agente de reticulación para el(los) diorganopolisiloxano(s) terminado(s) en silanol;
- c) al menos un catalizador para la reacción de reticulación;
- d) una cantidad que mejora la acción de barrera para el gas de al menos un nanocompuesto inorgánico-orgánico;

en donde

el nanocompuesto inorgánico-orgánico (d) comprende al menos un componente inorgánico que es un compuesto inorgánico de nanopartículas en capas y al menos un componente orgánico que es un organopolisiloxano de amonio cuaternario que puede ser derivado a partir de la cuaternización de un organopolisiloxano que contiene amina que tiene la fórmula:



en la que

R^1 , R^2 , R^6 , y R^7 , cada uno independientemente es H, hidrocarbilo de hasta 30 átomos de carbono, o R^1 y R^2 juntos o R^6 y R^7 juntos forman un grupo puente divalente de hasta 12 átomos de carbono;

R^3 y R^5 cada uno independientemente es un grupo puente divalente de hidrocarburo de hasta 30 átomos de carbono, que contienen opcionalmente uno o más átomos de oxígeno y/o de nitrógeno en la cadena, cada R^4 es independientemente un grupo alquilo, y

n es de 1 a 20.

2. La composición de la reivindicación 1 en donde el reticulador (b) es un silicato de alquilo que tiene la fórmula:



en la que R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se escogen independientemente de radicales hidrocarbonados monovalente de 1 hasta 60 átomos de carbono.

3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el diorganopolisiloxano terminado en silanol (a) tiene la fórmula general:



en la que

a es 2;

b es igual o mayor que 1;

c es cero o positivo;

M es $(\text{HO})_{3-x-y}\text{R}^{21}_x\text{R}^{22}_y\text{SiO}_{1/2}$ en donde x es 0, 1 o 2 y y es o bien 0 o 1, sujeto a la limitación de que $x + y$ sea menor que o sea igual a 2, R^{21} y R^{22} es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es $\text{R}^{23}\text{R}^{24}\text{SiO}_{2/2}$ en donde R^{23} y R^{24} es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo

monovalente de hasta 60 átomos de carbono, y

D' es $\text{R}^{25}\text{R}^{26}\text{SiO}_{2/2}$ en donde R^{25} y R^{26} cada uno independientemente es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el catalizador (c) es un catalizador de estaño, preferiblemente seleccionado de entre el grupo que consiste de dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, octoato de estaño, triceroato de isobutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño soluble, bis-diisooctilftalato de dibutilestaño, bis-tripropoxisilil dioctilestaño, bis-acetilacetona dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño sililado, carbometoxifenil estaño tris-uberato, isobutilestaño triceroato, dibutirato de dimetilestaño, dimetilestaño di-neodecanoato, tartrato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, butilestaño-tri-2-etilhexilhexoato, butirato de estaño, diorganoestaño bis β -dicetonatos, y mezclas de los mismos.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el compuesto inorgánico de

nanopartículas en capas posee un catión intercambiable que es al menos un miembro seleccionado del grupo de Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , y mezclas de los mismos.

- 5 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el compuesto de nanopartículas en capas es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, talco, mica, caolinita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, ledikita, caolinita y mezclas de los mismos.
- 10 7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente al menos un polímero sólido que tiene una permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del(de los) diorganopolisiloxano(s) reticulado(s).
- 15 8. La composición de la reivindicación 7 en donde el polímero sólido se selecciona del grupo que consiste de polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliisobutileno, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poliestireno, policarbonato, poliéster, tal como, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con glicol, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilideno, poliuretano termoplástico, acrilonitrilo butadieno estireno, polimetilmetacrilato, fluoruro de polivinilo, poliamidas, polimetilpenteno, poliimida, polieterimida, poliéter éter cetona, polisulfona, poliéter sulfona, etileno clorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, cloruro de polivinilo plastificado, ionómeros, sulfuro de polifenileno, estireno-anhídrido maleico, óxido de polifenileno modificado, caucho de etileno-propileno, polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretano, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno-butadieno-estireno, polimetilfenil siloxano, y mezclas de los mismos.
- 20 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste de un promotor de adhesión, colorante, pigmento, plastificante, relleno diferente del nanocompuesto inorgánico-orgánico, antioxidante, estabilizador UV, y biocida.
- 25 10. La composición de la reivindicación 9 en donde el promotor de adhesión se selecciona del grupo que consiste de N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis- γ -trimetoxisilpropil)amina, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional, γ -aminopropilmetildietoxisilano, γ -aminopropil metildietoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxietiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildietoxisilano, isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano, β -cianoetiltrimetoxisilano, γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, N-etil-3 trimetoxisilil-2-metilpropanamina, y mezclas de los mismos.
- 30 11. La composición de la reivindicación 9 o 10 en donde el tensoactivo es un tensoactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste de polietilén glicol, polipropilén glicol, aceite de ricino etoxilado, etoxilato de ácido oleico, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y copolímeros de siliconas y poliéteres, copolímeros de siliconas y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionado el grupo que consiste de copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, copolímeros de siliconas y poliéteres, copolímeros de siliconas y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y mezclas de los mismos.
- 35 12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en donde el relleno diferente del nanocompuesto inorgánico-orgánico se selecciona de entre el grupo que consiste de carbonato de calcio, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio coloidal, carbonato de calcio tratado con compuestos de estearato o ácido esteárico, sílice pirógena, sílice precipitada, geles de sílice y sílices hidrófobas, geles de sílice hidrofílica, cuarzo triturado, cuarzo molido, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de titanio, arcilla, caolín, bentonita, montmorillonita, tierra de diatomeas, óxido de hierro, negro de carbono y grafito, mica, talco, y mezclas de los mismos.
- 40 45 50

Fig. 1

COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD DE ARGÓN EN 10^{-15} mol/m.s.Pa

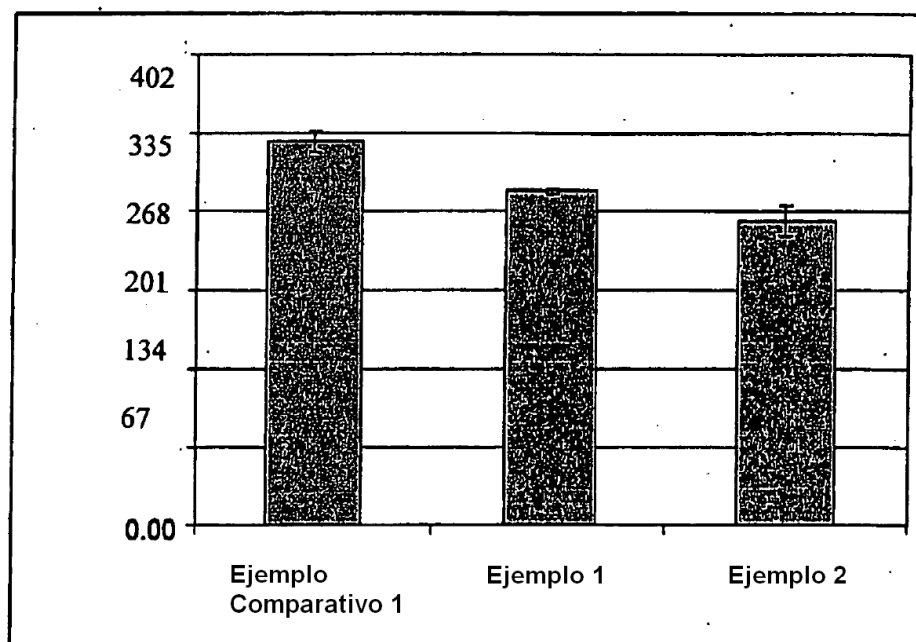


Fig. 2
COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD DE ARGÓN EN 10^{-15} mol/m.s.Pa

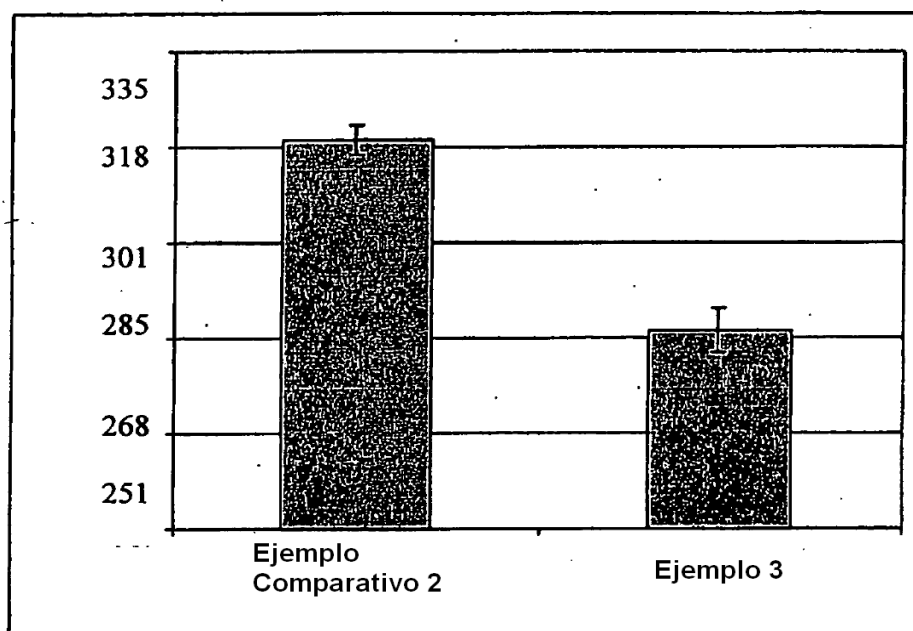


Fig. 3
COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD DE ARGÓN EN 10^{-15} mol/m.s.Pa

