

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 244**

51 Int. Cl.:  
**C08L 83/04** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C09D 183/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07717934 .9**  
96 Fecha de presentación: **05.01.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1976933**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **Composición de organopolisiloxano curable a temperatura ambiente**

30 Prioridad:  
**09.01.2006 US 327894**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.05.2012**

73 Titular/es:  
**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.  
187 DANBURY ROAD  
WILTON, CT 06897-4122, US**

72 Inventor/es:  
**LANDON, Shayne, J.;  
WILLIAMS, David, A.;  
KUMAR, Vikram;  
NESAKUMAR, Edward, J. y  
RAMAKRISHNAN, Indumathi**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 380 244 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).

**DESCRIPCION**

Composición de organopolisiloxano curable a temperatura ambiente

Antecedentes de la invención

5 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 Aislantes (IGU por sus siglas en inglés), por ejemplo, se colocan paneles de vidrio paralelamente entre sí y se sellan en su periferia, de manera que el espacio entre los paneles, o el espacio interior, quede totalmente cerrado. El espacio interior se rellena habitualmente con un gas o mezcla de gases de baja conductividad térmica, por ejemplo, argón. Las composiciones sellantes de silicona curables a temperatura ambiente actuales, si bien son efectivas en cierto grado, todavía tienen únicamente una capacidad limitada para prevenir la pérdida de gas aislante del espacio interior de una IGU. En el transcurso del tiempo, el gas escapará reduciendo la efectividad de aislamiento térmico de la IGU hasta el punto de perderse.

10 Por tanto, existe la necesidad de una composición RTC con una permeabilidad reducida a los gases en comparación con la exhibida por las composiciones RTC conocidas. Cuando se emplea como sellante para una IGU, una composición RTC de permeabilidad reducida a los gases retendrá el gas aislante entre dos paneles durante un periodo de tiempo más largo en comparación con aquella de una composición RTC más permeable y, por tanto, prolongará las propiedades aislantes de la IGU durante un periodo de tiempo más largo.

Resumen de la invención

20 La presente invención está basada en el descubrimiento de que un diorganopolisiloxano terminado en silanol, curable, en combinación con una carga de un determinado tipo exhibe, tras el curado, una permeabilidad reducida a los gases. La composición resulta especialmente adecuada para su uso como sellante en donde las altas propiedades de barrera a los gases junto con las características deseadas de blandura, procesabilidad y elasticidad son criterios de comportamiento importantes.

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

- a) al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol;
- 25 b) al menos un reticulante para el diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol;
- c) al menos un catalizador para la reacción de reticulación;
- d) al menos una nanoarcilla orgánica; y, opcionalmente,
- e) al menos un polímero sólido que tiene una permeabilidad a los gases que es menor que la permeabilidad del diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos reticulados.
- 30 Cuando se emplea como una barrera a los gases, por ejemplo, en la fabricación de una IGU, la composición anterior reduce la pérdida de gas o gases, aportando así una vida de servicio más larga del artículo en donde se utiliza.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una presentación gráfica de datos de permeabilidad de las composiciones sellantes de Ejemplos Comparativos 1-2 y Ejemplos 1-3 y 5-8.

35 La figura 2 es una presentación gráfica de datos de permeabilidad para las composiciones sellantes de Los Ejemplos Comparativos 1-2 y Ejemplos 4 y 9.

Descripción detallada de la invención

40 La composición sellante curable de la presente invención se obtiene mezclando (a) al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol; (b) al menos un reticulante para el diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol; (c) al menos un catalizador para la reacción de reticulación; (d) al menos una nanoarcilla orgánica; y, opcionalmente, (e) al menos un polímero sólido que tiene una permeabilidad a los gases que es menor que la permeabilidad del diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos reticulados, exhibiendo la composición, después del curado, una baja permeabilidad a los gases.

45 Las composiciones de la invención son útiles para la producción de sellantes, revestimientos, adhesivos, empaquetaduras y similares, y son particularmente adecuadas para su uso en sellantes destinados a unidades de vidrio aislantes.

La viscosidad del diorganopolisiloxano terminado en silanol que se encuentra en la composición curable de la invención puede variar ampliamente y de manera conveniente oscila aproximadamente entre 1.000 y 20.000 cps a 25° C.

Los diorganopolisiloxanos terminados en silanol adecuados (a) incluyen aquellos de la fórmula general



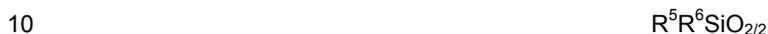
en donde "a" es 2 y "b" es igual a o mayor de 1 y "c" es cero o un número positivo; M es



5 en donde "x" es 0,1 o 2 e "y" es 0 o 1, con la limitación de que x+y sea menor de o igual a 2, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es



en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; y D' es



en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono.

Los reticulantes (b) adecuados para el diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol presentes en la composición de la invención incluyen silicatos de alquilo de fórmula general:



en donde R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono. Los reticulantes de este tipo incluyen silicato de n-propilo, ortosilicato de tetraetilo y metiltrimetoxisilano y compuestos de alcoxisilano alquil-sustituidos similares, así como otros.

20 Catalizadores (c) adecuados para la reacción de reticulación del diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol puede ser cualquiera de aquellos conocidos como útiles para facilitar la reticulación de tales siloxanos. El catalizador puede ser un compuesto que contiene metal o un compuesto no metálico. Ejemplos de compuestos útiles que contienen metal incluyen aquellos de estaño, titanio, zirconio, plomo, hierro, cobalto, antimonio, manganeso, bismuto y zinc.

25 En una modalidad 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-tripropoxisililidiodilestaño, bis-acetilacetona de dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño sililado, tris-uberato de carbometoxifenilestaño, triceroato de isobutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, di-neodecanoato de dimetilestaño, tartarato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, hexoato de butilestaño tri-2-etilhexilo, butirato de estaño, bis-β-dicetonatos de diorganoestaño y similares. Los catalizadores de 30 de contienen titanio útiles incluyen: compuestos de titanio quelados, por ejemplo, bis(etilacetoacetato) de 1,3-propanodioxititanio, bis(etilacetoacetato) de di-isopropoxititanio y titanatos de tetraalquilo, por ejemplo, titanato de tetra-n-butilo y titanato de tetra-isopropilo. En otra modalidad más de la presente invención, los bis-β-dicetonatos de diorganoestaño se emplean para facilitar la reticulación en una composición sellante de silicona.

35 La composición curable de la presente invención incluye al menos una carga de nanoarcilla orgánica (d). Las nanoarcillas poseen una morfología única, encontrándose una de las dimensiones en el intervalo nanométrico. Las nanoarcillas pueden formar complejos químicos con un intercalante que se enlaza iónicamente a superficies entre las capas incorporándose así en las partículas de arcilla. Esta asociación de intercalante y partículas de arcilla da lugar a un material que es compatible con muchos tipos diferentes de resinas hospedantes permitiendo que la carga de arcilla se disperse en las mismas.

El término "exfoliación" tal y como aquí se emplea describe un proceso en donde paquetes de laminillas de nanoarcilla se separan unos de los otros en una matriz polimérica. Durante la exfoliación, las laminillas de la región más externa de cada paquete se desgajan, quedando así expuestas más laminillas para la separación.

45 El término "galería" tal como aquí se emplea describe el espacio entre capas paralelas de laminillas de arcilla. El espacio de la galería cambia en función de la naturaleza de la molécula o polímero que ocupa el espacio. El espacio inter-capas entre laminillas de nanoarcilla individuales varía, de nuevo en función del tipo de moléculas que ocupan el espacio.

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

50 El término "intercalado" tal y como aquí se emplea designa un complejo de arcilla-compuesto químico en donde el espaciado de la galería de arcilla ha incrementado como consecuencia del proceso de modificación de la

superficie. Bajo las condiciones adecuadas de temperatura y esfuerzo cortante, un intercalado es capaz de exfoliación en una matriz de resina.

5 La expresión "baja permeabilidad al gas o a los gases" tal como se aplica a la composición curada de esta invención deberá entenderse como representando un coeficiente de permeabilidad al argón no mayor de 900 barrers (1 barrer=10<sup>-10</sup> (STP)/cm seg (cmHg)) medido de acuerdo con el método de volumen variable a presión constante a una presión de 100 psi y una temperatura de 25° C.

La expresión "arcilla modificada" tal y como aquí se emplea designa un material de arcilla que ha sido tratado con cualquier compuesto inorgánico u orgánico que sea capaz de experimentar reacciones de intercambio iónico con los cationes presentes en las superficies inter-capas de la arcilla.

10 El término "nanoarcilla" tal y como aquí se emplea describe materiales de arcilla que poseen una morfología única, encontrándose una de las dimensiones en el intervalo nanométrico. Las nanoarcillas pueden formar complejos químicos con un intercalante que se enlaza iónicamente a superficies entre las capas incorporándose así en las partículas de arcilla. Esta asociación de intercalante y partículas de arcilla da lugar a un material que es compatible con muchos tipos diferentes de resinas hospedantes permitiendo que la carga de arcilla se disperse en las mismas.

15 La expresión "nanoarcilla orgánica" tal y como aquí se emplea describe una nanoarcilla que ha sido tratada o modificada con un intercalante orgánico.

20 El término "organoarcilla" tal y como aquí se emplea designa una arcilla u otro material estratificado o en capas que ha sido tratado con moléculas orgánicas (referidas de forma diversa como "agentes exfoliantes", "modificadores de la superficie" o "intercalantes") que sean capaces de experimentar reacciones de intercambio iónico con los cationes presentes en las superficies inter-capas de la arcilla.

Las nanoarcillas pueden ser materiales naturales o sintéticos. Esta distinción puede influenciar el tamaño de partícula y, para esta invención, las partículas deberán tener una dimensión lateral comprendida entre 0,01µm y 1 µm aproximadamente. El grosor o la dimensión vertical de las partículas puede variar en general entre 0,5 nm y 10 nm aproximadamente y con preferencia entre 1 nm y 5 nm aproximadamente.

25 Nanoarcillas útiles para proporcionar el componente de carga de nanoarcilla orgánica de la composición de la invención incluyen filosilicatos sintéticos, en particular arcillas esmécticas tales como montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskiota, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, kenyaita, sobockita, svindordita, stevensita, talco, mica, caolinita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminatos, o hidrotalcitas y similares, y sus mezclas. En otra modalidad, las nanoarcillas útiles incluyen minerales micáceos tales como illita y minerales mixtos de illita/esmectita en capas tales como rectorita, tarosovita, leviquita y mezclas de illitas con uno o más de los minerales de arcilla mencionados anteriormente. En la producción del componente de carga para proporcionar la composición curable de la invención se puede emplear cualquier material estratificado hinchable que absorba suficientemente las moléculas orgánicas para incrementar el espaciado inter-capas entre laminillas de filosilicato adyacentes a por lo menos 5 angstroms aproximadamente o a por lo menos 10 angstroms aproximadamente (cuando el filosilicato se mide en seco).

En una modalidad de la presente invención, los compuestos orgánicos que son útiles para el tratamiento de nanoarcillas y materiales estratificados para proporcionar el componente de carga aquí descrito incluyen surfactantes catiónicos tales como amonio, cloruro amónico, alquilamonio (primario, secundario, terciario y cuaternario), derivados de fosfonio o sulfonio de aminas alifáticas, aromáticas o arilalifáticas, fosfinas o sulfuros.

40 Otros agentes de tratamiento orgánicos para nanoarcillas que pueden ser utilizados aquí incluyen compuestos amínicos y/o compuestos de amonio cuaternario  $R^6R^7R^8N^+X^-$  en donde cada uno de  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , independientemente, es un grupo alcoxisilano, un grupo alquilo o un grupo alqueno de hasta 60 átomos de carbono y X es un anión tal como Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.

45 Opcionalmente, la presente composición curable puede también contener al menos un polímero sólido (e) que tiene una permeabilidad a los gases que es menor que la permeabilidad del diorganopolisiloxano reticulado. Polímeros adecuados incluyen polietilenos tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE); polipropileno (PP), poliisobutileno (PIB), acetato de polivinilo (PVAc), alcohol polivinílico (PVoH), poliestireno, policarbonato, poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de polietileno (PETG) modificado con glicol; cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilideno, poliuretano termoplástico (TPU), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), metacrilato de polimetilo (PMIVIA), fluoruro de polivinilo (PVF); poliamidas (nylons), polimetilpenteno, poliimida (PI), polieterimida (PEI), polieter etercetona (PEEK), polisulfona, polietersulfona, etileno-clorotrifluoretileno, politetrafluoretileno (PTFE), acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, cloruro de polivinilo plastificado, ionómeros (Surytn), sulfuro de polifenileno (PPS), estireno-anhídrido maleico, óxido de polifenileno (PPO) modificado, y similares y mezclas de los anteriores.

El polímero o polímeros opcionales pueden también ser de naturaleza elastómera; ejemplos incluyen, pero no de

forma limitativa, caucho de etileno-propileno (EPDM), polibutadieno, policloropreno, poliisopreno, poliuretano (TPL), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEEBS), polimetilfenilsiloxano (PMPS) y similares.

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

10 En una modalidad de la presente invención, la composición curable contiene un polímero seleccionado del grupo consistente 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 modalidad de la invención, la composición curable tiene un polímero seleccionado del grupo consistente en polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos. En otra modalidad más de la presente invención, el polímero opcional es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

15 La composición curable puede contener una o más cargas diferentes además del componente de nanoarcilla orgánico (d). Cargas adicionales adecuadas para emplearse aquí incluyen carbonatos de calcio precipitados y coloidales que han sido tratados con compuestos tales como ácido esteárico o esterestearato; sílices de refuerzo tales como sílices ahumadas, sílices precipitadas, geles de sílice y sílices hidrofobizadas y geles de sílice; cuarzo triturado y molido, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de titanio, tierra de diatomeas, óxido de hierro, negro de humo, grafito, mica, talco y similares y mezclas de las anteriores.

20 La composición curable de la presente invención puede también incluir uno o más alcoxisilanos como promotores de la adherencia. Promotores de la adherencia útiles incluyen N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis- $\gamma$ -trimetoxisililpropil)amina, N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, triaminofuncionaltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildietoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxietiltrimetoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil) etilmetildietoxisilano, isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano,  $\beta$ -cianoetiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, y N-etil-3-trimetoxisilil-2-metilpropanamina, y similares. En una modalidad, el promotor de la adherencia puede ser una combinación de n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano y 1,3,5-tris(trimetoxisililpropil)isocianurato.

25

30

35 Las composiciones de la presente invención pueden también incluir uno o más surfactantes no iónicos tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, aceite de ricino etoxilado, etoxilato de ácido oleico, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (pro) y copolímeros de siliconas y poliéteres (copolímeros de silicona-poliéter), copolímeros de siliconas y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y mezclas de los anteriores.

Las composiciones curables de la presente invención pueden incluir todavía otros ingredientes que son tradicionalmente utilizados en composiciones que contienen silicona RTC, tales como colorantes, pigmentos, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes UV, biocidas, etc, en cantidades conocidas y convencionales, siempre que los mismos no interfieran con las propiedades deseadas para las composiciones curadas.

40 Las cantidades de diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol, reticulante o reticulantes, catalizador o catalizadores de reticulación, nanoarcilla o nanoarcillas orgánicas, polímero o polímeros sólidos opcionales de permeabilidad más baja que la del diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos reticulados, carga o cargas opcionales distintas de la nanoarcilla orgánica, promotor o promotores de la adherencia opcionales y surfactante o surfactantes iónicos opcionales pueden variar ampliamente y, de manera conveniente, se pueden seleccionar entre los intervalos indicados en la siguiente tabla.

45

Tabla 1: Intervalos de cantidades (% en peso) de componentes de la composición curable de la invención

Componentes de la composición curable	Primer intervalo	Segundo intervalo	Tercer intervalo
Diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol	50-99	70-99	80-85
Reticulante o reticulantes	0,1-10	0,3-5	0,5-1,5
Catalizador o catalizadores de reticulación	0,001-1	0,003-0,5	0,005-0,2
Nanoarcilla o nanoarcillas orgánicas	0,1-50	10-30	15-20
Polímero o polímeros sólidos de permeabilidad más baja que la del diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos reticulados	0-50	5-40	10-35
Carga o cargas distintas de la nanoarcilla orgánica	0-90	5-60	10-40
Promotor o promotores de la adherencia			
Surfactante o surfactantes iónicos	0-20	0,1-10	0,5-2
	0-10	0,1-5	0,5-0,75

Las presentes composiciones curables se pueden obtener por procedimientos que son bien conocidos en la técnica, por ejemplo, mezcla en estado fundido, mezcla por extrusión, mezcla en solución, mezcla en seco, mezcla en un mezclador Banbury, etc, en presencia de humedad para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea.

Con preferencia, los métodos de mezcla de los polímeros de diorganopolisiloxano con polímeros se pueden llevar a cabo poniendo en contacto los componentes en un aparato tamboreador o en otros medios de mezcla física, seguido por mezcla en estado fundido en una extrusionadora. Alternativamente, los componentes se pueden mezclar en estado fundido directamente en una extrusionadora, Brabender o cualquier otro medio de mezcla en estado fundido.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos no limitativos.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 1 Y EJEMPLOS 1-4

Una mezcla de polidimetilsiloxanos (PDMS) terminados en silanol, concretamente, Silanol 5000, un polidimetilsiloxano terminado en silanol con una viscosidad nominal de 5000 cs y Silanol 50.000, un polidimetilsiloxano terminado en silanol con una viscosidad nominal de 50.000 cs, ambos suministrados por Gelest, Inc., se mezclaron en una copa de 100 ml con Cloisite 15A ("C-15A, "una arcilla de montmorillonita modificada con 120 miliequivalentes de cloruro de dimetilamonio de sebo deshidrogenado por 100 g de arcilla suministrada por Southern Clay Products) o SF ME100 (una fluorhectorita sintética que tiene la fórmula general  $\text{NaMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}_x\text{OH}_{1-x})_2$  ( $0,8 < x < = 1,0$ ) suministrada por Unicorp, ~~o~~ empleando un mezclador a mano durante 10 -15 minutos y a continuación se colocó en un desecador en vacío durante 5 minutos para separar las burbujas de aire generadas durante la operación de mezcla. Las mezclas se efectuaron con las cantidades de nanoarcilla que oscilan entre 1 y 10% en peso.

Siguiendo el siguiente procedimiento, se obtuvieron composiciones curables de los siguientes ejemplos:

**Ejemplo comparativo 1: 50 g de mezcla (Silanol 5000 y Silanol 50000 @ 50:50)**

**Ejemplo 1: 48,75 g de mezcla (Silanol 5000 y Silanol 50000 @ 50:50) + 1,25 g de arcilla Cloisite C-15A**

**Ejemplo 2: 47,5 g de mezcla (Silanol 5000 y Silanol 50000 @ 50:50) + 2,5 g de arcilla Cloisite C-15A**

**Ejemplo 3: 45 g de mezcla (Silanol 5000 y Silanol 50000 @ 50:50) + 5 g de arcilla Cloisite C-15A**

**Ejemplo 4: 45 g de mezcla (Silanol 5000 y Silanol 50000 @ 50:50) + 5 g de arcilla SF ME100**

Las mezclas anteriormente indicadas fueron utilizadas entonces para preparar láminas curadas como sigue: se mezclaron formulaciones de PDMS-nanoarcilla con silicato de n-propilo ("NPS", reticulante) y óxido de dibutilestaño solubilizado ("DBTO", un catalizador de reticulación), como se indica en la tabla 2, empleando un mezclador a mano durante 5-7 minutos siendo retiradas las burbujas de aire por aplicación de vacío. Cada mezcla se vertió en un molde de Teflón conformador de láminas y se mantuvieron durante 24 horas en condiciones ambientales (25° C y

50% de humedad) para curar parcialmente los componentes PDMS. Las láminas parcialmente curadas fueron retiradas del molde después de 24 horas y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 7 días para su curado completo.

Tabla 2 Composiciones curables

	Gramos	% en peso	
		NPS	DBTO
Ejemplo comparativo 1: mezcla de Silanol	50	2	1,2
Ejemplo 1: mezcla de Silanol con 2,5% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 2: mezcla de Silanol con 5% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 3: mezcla de Silanol con 10% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 4: mezcla de Silanol con 10% en peso de SF ME100	50	2	1,2

- 5 La permeabilidad al argón de las composiciones curables anteriores se midió empleando un equipo de permeabilidad a los gases. Las mediciones estuvieron basadas en el método de volumen variable a una presión de 100 psi y a una temperatura de 25° C. Las mediciones de permeabilidad se repitieron bajo condiciones idénticas 2-3 veces con el fin de asegurar su reproducibilidad.

Los datos de permeabilidad se presentan gráficamente en las figuras 1 y 2.

#### 10 **EJEMPLO COMPARATIVO 2 Y EJEMPLOS 5-9**

Para proporcionar una arcilla C-15A al 1% en peso (véase ejemplo 5, tabla 3): en un matraz de fondo redondo y de tres cuellos acoplado con un agitador en cabeza y un condensador, se introdujeron 227,7 g de OMCTS (octametilclotetrasiloxano) y 2,3 g de C-15A. La mezcla se agitó a 250 rpm durante 6 horas a temperatura ambiente. La temperatura se incrementó a 175° C mientras se continuaba la agitación. A través de un tapón se añadieron 0,3 g de CsOH en 1 ml de agua al recipiente de reacción. Después de 15 minutos, comenzó la polimerización de OMCTS y se añadieron entonces 0,5 ml de agua y después de 5 minutos se añadieron otros 0,5 ml de agua. Se continuó el calentamiento y la agitación durante 1 hora tras lo cual se añadieron, para neutralizar, 0,1 ml de ácido fosfórico. Después de 30 minutos se determinó el pH de la mezcla de reacción. Se continuaron la agitación y el calentamiento durante otros 30 minutos y se determinó de nuevo el pH de la mezcla de reacción para asegurar una neutralización completa. Se llevó a cabo la destilación de compuestos cíclicos a 175° C y la mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente.

Se siguió el mismo procedimiento con 2,5, 5 y 10% en peso de C-15A (véase ejemplos 6-8, tabla 3).

Se siguieron procedimientos de polimerización in situ similares con 10% en peso de arcilla de alta relación de aspecto (SF ME100) (véase ejemplo 9, tabla 3). Se emplearon entonces los polímeros in situ con diferentes cantidades de arcilla para preparar láminas curadas como sigue: se mezclaron formulaciones de PDMS in situ nanoarcilla con reticulante NPS y catalizador DBTO solubilizado empleando un mezclador a mano durante 6-7 minutos siendo separadas las burbujas por aplicación de vacío. La mezcla se vertió entonces en un molde de Teflón formador de láminas y se mantuvo durante 24 horas bajo condiciones ambientales (25° C y 50% de humedad). Las láminas parcialmente curadas se retiraron del molde después de 24 horas y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 7 días para su curado completo.

Tabla 3 Composiciones curables

	Gramos	% en peso	
		NPS	DBTO
Ejemplo comparativo 2: mezcla de Silanol	50	2	1,2
Ejemplo 5: Silanol in situ con 1% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 6: Silanol in situ con 2,5% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 7: Silanol in situ con 5% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 8: Silanol in situ con 10% en peso de C-15A	50	2	1,2
Ejemplo 9: Silanol in situ con 10% en peso de SF ME100	50	2	1,2

Se midió la permeabilidad al argón empleando un equipo de permeabilidad a los gases como en los ejemplos anteriores. Las mediciones estuvieron basadas en el método de volumen variable a una presión de 100 psi y a una temperatura de 25° C. Las mediciones se repitieron bajo condiciones idénticas 2-3 veces con el fin de asegurar su reproducibilidad.

- 5 Los datos de permeabilidad se presentan gráficamente en las figuras 1 y 2. Como se muestra en los datos, la permeabilidad al argón en el caso de las composiciones sellantes curadas de la invención (ejemplos 1-3 y 5-8 de la figura 1 y ejemplos 4 y 9 de la figura 2) fue significativamente menor que la de las composiciones sellantes curadas fuera del alcance de la invención (ejemplos comparativos 1 y 2 de las figuras 1 y 2). De este modo, mientras los coeficientes de permeabilidad al argón de las composiciones sellantes de los ejemplos comparativos 1 y 2 excedieron de 900 barrers, aquellos de los ejemplos 1-9 ilustrativos de las composiciones sellantes de esta invención no excedieron de 900 barrers y, en algunos casos, se encontraban muy por debajo de este nivel de coeficiente de permeabilidad al argón (véase, en particular, los ejemplos 3, 8 y 9).

- 15 Si bien se han ilustrado y descrito con detalle modalidades preferidas de la presente invención, para los expertos en la materia serán evidentes diversas modificaciones de, por ejemplo, componentes, materiales y parámetros, quedando contemplado que las reivindicaciones adjuntas cubren todas esas modificaciones y cambios que caigan dentro del alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:

a) al menos un diorganopolisiloxano terminado en silanol;

5 b) al menos un reticulante para el diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos terminados en silanol;

c) al menos un catalizador para la reacción de reticulación;

d) al menos una nanoarcilla orgánica; y, opcionalmente,

e) al menos un polímero sólido que tiene una permeabilidad a los gases que es menor que la permeabilidad del diorganopolisiloxano o diorganopolisiloxanos reticulados.

10 2. Una composición según la reivindicación 1, en donde el diorganopolisiloxano o los diorganopolisiloxanos terminados en silanol (a) tienen la fórmula general:



en donde "a" es 2 y "b" es igual a o mayor de 1 y "c" es cero o un número positivo; M es



15 en donde "x" es 0,1 o 2 e "y" es 0 o 1, con la limitación de que x+y sea menor de o igual a 2, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es



en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; y D' es

20  $R^5 R^6 SiO_{2/2}$

en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono.

3. Una composición según la reivindicación 1, en donde el reticulante (b) es un silicato de alquilo que tiene la fórmula:

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

en donde R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> se eligen independientemente entre radicales hidrocarburo monovalentes C<sub>1</sub> a C<sub>60</sub>.

4. Una composición según la reivindicación 1, en donde el catalizador (c) es un catalizador de estaño.

5. Una composición según la reivindicación 1, en donde la porción de nanoarcilla de la nanoarcilla orgánica (d) se elige del grupo consistente en montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskiota, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, kenyaita, sobockita, svindordita, stevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminatos, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, lediquita, caolinita y mezclas de las anteriores.

6. Una composición según la reivindicación 1, en donde la porción orgánica de la nanoarcilla orgánica (d) es al menos un compuesto de amina terciaria R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>N y/o un compuesto de amonio cuaternario R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan cada uno independientemente un grupo alquilo, alqueno o alcoxisilano de hasta 60 átomos de carbono y X es un anión.

7. Una composición según la reivindicación 1, en donde el polímero sólido (e) se elige del grupo consistente en polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno lineal de baja densidad y 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, metacrilato de polimetilo, fluoruro de polivinilo; poliamidas, polimetilpenteno, poliimida, polieterimida, polieter etercetona, polisulfona, polietersulfona, etileno-clorotrifluoretileno, politetrafluoretileno, 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, polimetilfenilsiloxano y mezclas de los mismos.

8. Una composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un componente opcional seleccionado del grupo consistente en un promotor de la adherencia, un surfactante, un colorante, un pigmento, un plastificante, una carga distinta de la nanoarcilla orgánica, un antioxidante, un estabilizante UV y un biocida.

5 9. Una composición según la reivindicación 1, en donde el diorganopolisiloxano o los diorganopolisiloxanos terminados en silanol (a) tienen la fórmula general:



en donde "a" es 2 y "b" es igual a o mayor de 1 y "c" es cero o un número positivo; M es



10 en donde "x" es 0, 1 o 2 e "y" es cero o 1, con la limitación de que x+y sea menor de o igual a 2, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es



en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; y D' es



15 en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono;

el reticulante (b) es un silicato de alquilo que tiene la fórmula:



en donde R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> se eligen independientemente entre radicales hidrocarburo monovalentes C<sub>1</sub> a C<sub>60</sub>;

20 el catalizador (c) es un catalizador de estaño; y

la porción de nanoarcilla de la nanoarcilla orgánica (d) se elige del grupo consistente en montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskiota, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, kenyaita, sobockita, svindordita, stevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminatos, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, lediquita, caolinita y mezclas de las anteriores; y

25 la porción orgánica de la nanoarcilla orgánica (d) es al menos un compuesto de amina terciaria R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>N y/o un compuesto de amonio cuaternario R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> en donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan cada uno independientemente un grupo alquilo, alqueno o alcoxisilano de hasta 60 átomos de carbono y X es un anión.

30 10. Una composición según la reivindicación 4, en donde el catalizador de estaño se elige del grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, octoato de estaño, triceroato de isobutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño soluble, bis-diisooctilfitalato de dibutilestaño, bis-tripropoxisililidioctilestaño, bis-acetilacetona de dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño sililado, tris-uberato de carbometoxifenilestaño, triceroato de isobutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, di-neodecanoato de dimetilestaño, tartarato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, hexoato de butilestaño tri-2-etilhexilo, butirato de estaño, bis-β-dicetonatos de diorganoestaño y mezclas de los mismos.

35 11. Una composición según la reivindicación 5, en donde la porción de nanoarcilla de la nanoarcilla orgánica (d) está modificada con amonio, alquilamonio primario, alquilamonio secundario, alquilamonio terciario, alquilamonio cuaternario, derivados de fosfonio de aminas alifáticas, aromáticas o arilalifáticas, fosfinas o sulfuros o derivados de sulfonio de aminas alifáticas, aromáticas o arilalifáticas, fosfinas o sulfuros.

12. Una composición según la reivindicación 8, en donde

40 (a) el promotor de la adherencia se elige del grupo consistente en N-2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, γ-aminopropiltriethoxisilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis-γ-trimetoxisilpropil)amina, N-fenil-γ-aminopropiltrimetoxisilano, triaminofuncionaltrimetoxisilano, γ-aminopropilmetildietoxisilano, γ-aminopropilmetildietoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxietiltrimetoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil) etilmetildietoxisilano, isocianatopropiltriethoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano, β-cianoetiltrimetoxisilano, γ-acriloxipropiltrimetoxisilano, γ-  
45 metacriloxipropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, y N-etil-3-trimetoxisilil-2-metilpropanamina y mezclas de los mismos; o

(b) el surfactante es un surfactante no iónico seleccionado del grupo consistente en polietilenglicol, polipropilenglicol,

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 anteriores; o

5 (c) la carga distinta de la nanoarcilla orgánica se elige del grupo consistente en carbonato cálcico, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico coloidal, carbonato cálcico tratado con compuestos de estearato o ácido esteárico, sílice ahumada, sílice precipitada, geles de sílice, sílices hidrofobizadas, geles de sílice hidrófilos, cuarzo triturado, cuarzo molido, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de titanio, arcilla, caolín, bentonita, montmorillonita, tierra de diatomeas, óxido de hierro, negro de humo y grafito, mica, talco y mezclas de las mismas.

10 13. Una composición según la reivindicación 12, parte (b), en donde el surfactante no iónico se elige del grupo consistente en 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.

14. Una composición curada según las reivindicaciones 1, 7, 8 o 9.

15. Una composición curada según la reivindicación 14, que exhibe un coeficiente de permeabilidad al argón no mayor de 900 barrers aproximadamente.

15

FIGURA 1  
COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD AL ARGON EN BARRERS

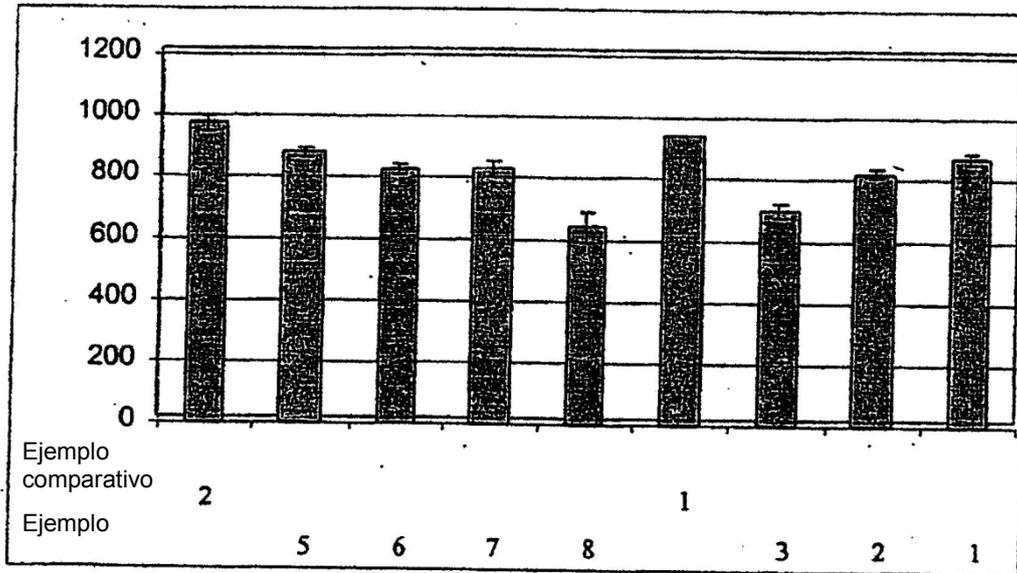


FIGURA 2  
COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD AL ARGON EN BARRERS

