

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 279**

51 Int. Cl.:

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2006 E 06844327 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 1957598**

54 Título: **Composiciones sellantes de siloxano curadas a temperatura ambiente de permeabilidad reducida a los gases**

30 Prioridad:

18.11.2005 US 283395

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

31.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANDON, SHAYNE, J.;
WILLIAMS, DAVID, A.;
KUMAR, VIKRAM;
SHELUKAR, SACHIN, ASHOK;
NESAKUMAR, EDWARD, JOSEPH y
RAMAKRISHNAN, INDUMATHI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 416 279 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

Composiciones sellantes de siloxano curadas a temperatura ambiente de permeabilidad reducida a los gases

Campo de la invención

- 5 Esta invención se relaciona con composiciones curadas a temperatura ambiente de mezclas poliméricas de diorganopolisiloxanos que tienen permeabilidad reducida a los gases y con métodos de utilización de estas composiciones. Las composiciones son particularmente muy adecuadas para su uso en el área de ventanería como sellantes de vidrio aislante y en aplicaciones tales como revestimientos, adhesivos y empaquetaduras.

Antecedentes de la invención

- 10 Las composiciones curables a temperatura ambiente son bien conocidas por su uso como sellantes. En la fabricación de vidrio aislante (IGU), 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 se rellena típicamente con un gas de baja conductividad o una mezcla de gases.

- 15 Una de las desventajas de las composiciones sellantes es su permeabilidad a los gases de transferencia de energía de baja conductividad (por ejemplo, argón) que se utilizan para mejorar el rendimiento de las unidades de vidrio aisladas. Como resultado de esta permeabilidad, la transferencia de energía reducida mantenida por el gas entre los paneles de vidrio se pierde con el tiempo.

Se conocen diferentes composiciones sellantes y composiciones similares en el estado del arte. El documento EP 0 994 151 A1 divulga composiciones curables que pueden ser utilizadas para sellamiento. Estas composiciones incluyen un diorganopolisiloxano terminado en silanol, una resina termoplástica, un entrecruzador, y un catalizador.

- 20 El documento WO 99/45072 A divulga composiciones curables que pueden ser utilizadas para sellamiento. Estas composiciones incluyen un diorganopolisiloxano, una resina termoplástica, un entrecruzador, y un catalizador. □

El documento EP 0 220 809 A divulga un proceso para la producción de un sellador. Se provee una composición curable que comprende un organopolisiloxano terminado en OH, un polibutileno, un entrecruzador, un catalizador, un relleno y un promotor de adhesión.

- 25 El documento US 2005/0192387 A1 divulga una composición sellante de silicona que puede ser vulcanizada a temperatura ambiente que rápidamente alcanza una resistencia en verde poco después de su aplicación. La patente de los Estados Unidos No. 6.645.339 B1 divulga composiciones sellantes que incluyen compuestos e silicona polimerizables y que exhiben una mejor adherencia a sustratos a base de magnesio y una mejor resistencia a los fluidos. La patente de los Estados Unidos No. 5.013.781 A divulga una composición de material de embalaje / empaquetadura de silicona que se cura a temperatura ambiente para producir un producto elastómero útil como un material de embalaje o empaquetadura.
- 30

Persiste la necesidad de selladores con una buena protección de barrera que supere las deficiencias descritas anteriormente, y sean muy adecuados para aplicaciones que sean fáciles de aplicar y tengan una excelente adhesión.

- 35 Resumen de la invención

- 40 La presente invención se basa en el descubrimiento de que un polímero de diorganopolisiloxano o mezcla de los mismos exhibe permeabilidad a un gas y al menos un polímero que tiene permeabilidad a un gas o mezcla de gases que es menor que la permeabilidad del polímero diorganopolisiloxano proporciona un sellamiento que tiene propiedades mejoradas de barrera a los gases junto con las características deseadas de suavidad, capacidad de procesamiento, y elasticidad. Específicamente, la presente invención se relaciona con una composición de sellamiento curable que comprende: (a) un diorganopolisiloxano que presenta permeabilidad al gas; (b) al menos un polímero que tiene una permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del polímero diorganopolisiloxano (a); (c) un entrecruzador; y (d) un catalizador para la reacción de entrecruzamiento.

- 45 en donde el entrecruzador, el componente (c), es un silicato de alquilo que tiene la fórmula $(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$, donde R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se escogen independientemente a partir de radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono, y en donde el polímero (b) se selecciona de entre el grupo que consiste de 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.

Estas composiciones proporcionan ventajosamente una mayor vida útil de unidades de vidrio aislante (IGU).

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración gráfica de la permeabilidad de los Ejemplos 1 - 3 para gas argón.

La Figura 2 es una ilustración gráfica de la permeabilidad de los Ejemplo 5 - 7 para gas argón.

- 5 La Figura 3 es una ilustración gráfica del porcentaje de disminución en permeabilidad de los Ejemplo 5 - 7 para gas argón.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 10 De acuerdo con la presente invención, las composiciones sellantes exhiben menor permeabilidad al gas, o mezclas de gases, por medio de la mezcla de diorganopolisiloxano que exhibe permeabilidad al gas; (b) al menos un polímero que tiene una permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del polímero de diorganopolisiloxano (a); (c) un entrecruzador; y (d) un catalizador para la reacción del entrecruzador,

- 15 en donde el entrecruzador, el componente (c), es un silicato de alquilo que tiene la fórmula $(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$, donde R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se escogen independientemente a partir de radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono, y en donde el polímero (b) se selecciona de entre el grupo que consiste de 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.

La composición sellante de la presente invención puede comprender además un componente opcional, tal como, un relleno, un promotor de la adhesión, un tensoactivo no iónico, y similares, y mezclas de los mismos.

- 20 La presente invención comprende un polímero de diorganopolisiloxano o mezcla de los mismos y al menos un polímero adicional. Una descripción general de cada uno de los componentes de la formulación se dan como sigue:

un diorganopolisiloxano o mezcla de diorganopolisiloxanos que exhiben permeabilidad a un gas o mezclas de los gases en los que el átomo de silicio en cada extremo de la cadena de polímero es terminado en silanol; mediante el cual la viscosidad de los siloxanos puede ser de aproximadamente 1.000 a 200.000 cps a 25° C;

- 25 un polímero que exhibe permeabilidad a un gas o mezcla de gases que es menor que la permeabilidad del polímero diorganopolisiloxano (a),

que se selecciona de entre el grupo que consiste de 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;

- 30 un entrecruzador de silicato de alquilo de la fórmula general: $(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$, donde R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se escogen independientemente a partir de radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono;

(d) un catalizador útil para facilitar el entrecruzamiento en composiciones sellantes de silicona.

El polímero de diorganopolisiloxano terminado en silanol (a), por lo general tiene la fórmula:



con el subíndice $a = 2$ y b igual o mayor que 1 y con el subíndice c cero o positivo donde

- 35 $M = (HO)_{3-x-y} R^1_x R^2_y SiO_{1/2}$;

con el subíndice $x = 0, 1$ ó 2 y el subíndice y es o bien 0 o 1, sometido a la limitación de que $x + y$ es menor que o igual a 2, en donde R^1 y R^2 son radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono escogidos de forma independiente; donde



- 40 donde R^3 y R^4 son radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono escogidos de forma independiente, donde



donde R^5 y R^6 son radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono escogidos de forma independiente.

- 5 En una forma de realización de la invención, el nivel de incorporación del diorganopolisiloxano en donde el átomo de silicio en cada extremo de la cadena del polímero termina en silanol (a) está en el rango aproximadamente de 50 por ciento en peso hasta aproximadamente 99 por ciento en peso de la composición total. En otra forma de realización de la invención, el nivel de incorporación del polímero de diorganopolisiloxano o mezclas de polímeros de diorganopolisiloxano (a) está en el rango de aproximadamente 60 por ciento en peso hasta aproximadamente 95 por ciento en peso de la composición total. En aún otra forma de realización de la presente invención, el polímero de diorganopolisiloxano o mezclas de polímeros de diorganopolisiloxano (a) está en el rango de aproximadamente 65 por ciento en peso hasta aproximadamente el 95 por ciento en peso de la composición total.

La composición de silicona de la presente invención comprende además al menos un polímero (b) que exhibe una permeabilidad a un gas o a una mezcla de gases que es menor que la permeabilidad del polímero de diorganopolisiloxano (a).

- 15 El polímero (b) se selecciona de entre el grupo que consiste de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), y mezclas de los mismos. En una forma de realización de la presente invención, la composición sellante tiene 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 una forma de realización de la invención, la composición del sellante tiene un polímero seleccionado de entre el 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 otra forma de realización de la presente invención, el polímero de la composición sellante es polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

- 25 En una forma de realización de la presente invención, la composición sellante contiene aproximadamente de 50 hasta aproximadamente 99 por ciento en peso del polímero de diorganopolisiloxano y aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso de polímero (b). En otra forma de realización de la presente invención, la composición sellante contiene aproximadamente de 60 hasta aproximadamente 95 por ciento en peso de polímero de diorganopolisiloxano y aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de polímero (b). En aún otra forma de realización de la presente invención, la composición sellante contiene aproximadamente de 65 hasta aproximadamente 95 por ciento en peso de polímero de diorganopolisiloxano y aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 35 por ciento en peso de polímero (b).

El método de mezcla de polímero de diorganopolisiloxano (a) con polímero (b) puede llevarse a cabo por medio de aquellos métodos conocidos en el arte, por ejemplo, mezcla en estado fundido, mezcla en solución o mezcla del componente en polvo del polímero (b) en polímero (a) de diorganopolisiloxano.

- 35 Los entrecruzadores (c) para los siloxanos de la composición sellante son silicatos de alquilo de la fórmula general:



donde R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono escogidos en forma independiente.

- 40 Los entrecruzadores útiles aquí incluyen, pero no se limitan a, tetra-N-propilsilicato (NPS), tetraetilorto silicato y metiltrimetoxisilano y composiciones similares de alcóxisilano sustituido con alquilo, y similares.

- 45 En una forma de realización de la presente invención, el nivel de incorporación del silicato de alquilo (entrecruzador) está en el rango aproximadamente de 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso. En otra forma de realización de la invención, el nivel de incorporación del silicato de alquilo (entrecruzador) está en el rango aproximadamente de 0,3 por ciento en peso hasta aproximadamente 5 por ciento en peso. En aún otra forma de realización de la presente invención, el nivel de incorporación del silicato de alquilo (entrecruzador) está en el rango aproximadamente de 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 1,5 por ciento en peso de la composición total.

- 50 Catalizadores adecuados (d) pueden ser cualquiera de aquellos que se sabe que son útiles para facilitar el entrecruzamiento en composiciones sellantes de silicona. El catalizador puede incluir catalizadores metálicos y no metálicos. Ejemplos de la porción metálica de los catalizadores de condensación metálicos útiles en la presente invención incluyen compuestos de estaño, titanio, circonio, plomo, cobalto, hierro, antimonio, manganeso, bismuto y zinc.

En una forma de realización de la presente invención, los compuestos de estaño útiles para facilitar el entrecruzamiento en composiciones sellantes de silicona incluyen: compuestos de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, octoato de estaño, triceroato de isobutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño solubilizado, ftalato de bis-diisooctilo de dibutilestaño, bis-tripropoxisilil di-octilestaño dibutilestaño bis-acetilacetona, dióxido de dibutilestaño sililado, tris-uberato de carbometoxifenil estaño, triceroato de isobutil estaño, dibutirato de dimetilestaño, di-neodecanoato de dimetilestaño, tartrato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, hexoato de butiltri-2-etilhexilo y butirato de estaño, y similares. En aún otra forma de realización, compuestos de estaño útiles para facilitar el entrecruzamiento en composiciones sellantes de silicona son compuestos quelados de titanio, por ejemplo, 1,3-propanedioxititanio bis (acetoacetato de etilo); di-isopropoxititanio bis (acetoacetato de etilo); y titanatos de tetraalquilo, por ejemplo, titanato de tetra-n-butilo y titanato de tetraisopropilo. En aún otra forma de realización de la presente invención, se utilizan diorganoestaño bis β -dicetonatos para facilitar el entrecruzamiento en una composición sellante de silicona.

En un aspecto de la presente invención, el catalizador es un catalizador metálico. En otro aspecto de la presente invención, el catalizador metálico se selecciona de entre el grupo que consiste de compuestos de estaño, y en aún otro aspecto de la invención, el catalizador metálico se solubiliza en óxido de dibutil estaño.

En una forma de realización de la presente invención, el nivel de incorporación del catalizador, está en el rango aproximadamente de 0,001 por ciento en peso hasta aproximadamente 1 por ciento en peso de la composición total. En otra forma de realización de la invención, el nivel de incorporación del catalizador, está en el rango aproximadamente de 0,003 por ciento en peso hasta aproximadamente 0,5 por ciento en peso de la composición total. En aún otra forma de realización de la presente invención, el nivel de incorporación del catalizador, está en el rango aproximadamente de 0,005 por ciento en peso hasta aproximadamente 0,2 por ciento en peso de la composición total.

Las composiciones de silicona de la presente invención comprenden además un alcoxisilano o una mezcla de alcoxisilanos como promotores de adhesión. En una forma de realización, el promotor de adhesión puede ser una mezcla de combinación de N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano y 1,3,5-tris (trimetoxisililpropil) isocianurato. Otros promotores de adhesión útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis- γ -trimetoxisililpropil) amina, N-Fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, trimetoxisilano triamino funcional, γ -amino propilmetildietoxisilano, γ -aminopropilmetildietoxisilano, 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, y N-etil-3-trimetoxisilil-2-metilpropanamina, y similares.

El nivel de incorporación del alcoxisilano (promotor de adhesión) está en el rango aproximadamente de 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 20 por ciento en peso. En una forma de realización de la invención, el promotor de adhesión está en el rango aproximadamente de 0,3 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición total. En otra forma de realización de la invención, el promotor de adhesión está en el rango aproximadamente de 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 2 por ciento en peso de la composición total.

Las composiciones de silicona de la presente invención pueden comprender también un relleno. Los rellenos adecuadas de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, carbonatos de calcio coloidal y precipitado molidos que se tratan con compuestos tales como estearato o ácido esteárico, sílices de refuerzo tales como sílices de pirólisis, sílices precipitadas, geles de sílice y sílices hidrófobas y geles de sílice; cuarzo aplastado y molido, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de titanio, tierra de diatomeas, óxido de hierro, negro de carbono y grafito o arcillas tales como caolín, bentonita o montmorillonita, talco, mica, y similares.

En una forma de realización de la presente invención, el relleno es un relleno de carbonato de calcio, un relleno de sílice o una mezcla de los mismos. El tipo y la cantidad de relleno añadido depende de las propiedades físicas deseadas para la composición de silicona curada. En otra forma de realización de la invención, la cantidad de relleno es de 0 por ciento en peso hasta aproximadamente 80 por ciento en peso de la composición total. En aún otra forma de realización de la invención, la cantidad de relleno es aproximadamente de 10 por ciento en peso hasta aproximadamente 60 por ciento en peso de la composición total. En aún otra forma de realización de la invención, la cantidad de relleno es aproximadamente de 30 por ciento en peso hasta aproximadamente 55 por ciento en peso de la composición total. El relleno puede ser una especie única o una mezcla de dos o más especies.

En una forma de realización adicional de la presente invención, la composición sellante contiene una sustancia inorgánica de la clase general de las así llamadas "arcillas" o "nanoarcillas". Las "organo-arcillas" son arcillas u otros materiales en capas que han sido tratados con moléculas orgánicas (también llamados agentes exfoliantes o

modificadores de superficie) capaces de experimentar reacciones de intercambio iónico con los cationes presentes en las superficies entre capas de las capas.

5 En una forma de realización de la invención, los materiales de arcilla usados aquí incluyen filosilicatos naturales o sintéticos, particularmente arcillas esmecticas, tales como montmorillonita, montmorillonita de sodio, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, talco, mica, caolinita, así como vermiculita, halloysita, óxidos de aluminato, o hidrotalcita, y similares, y mezclas de los mismos. En otra forma de realización, otros materiales
10 útiles en capas incluyen minerales micáceos, tales como illita y minerales mixtos en capas de illita/esmectita, tales como rectorita, tarosovita, ledikita y mezclas de illitas con los minerales de arcilla mencionados anteriormente. Cualquier material hinchable en capas que absorba suficientemente las moléculas orgánicas para incrementar el espaciado entre las capas entre plaquetas adyacentes de filosilicato al menos 5 angstroms, o al menos 10 angstroms, (cuando se mide el filosilicato en seco) puede ser usado en la práctica de esta invención.

15 Las partículas anteriormente mencionadas pueden ser naturales o sintéticas tales como la arcilla esmectita. Esta distinción puede influir en el tamaño de la partícula y por esta razón, las partículas deben tener una dimensión lateral entre 0,01 μm y 5 μm , y preferiblemente entre 0,05 μm y 2 μm , y más preferiblemente entre 0,1 μm y 1 μm . El espesor de la dimensión vertical de las partículas puede variar entre 0,5 nm y 10 nm, y preferiblemente entre 1 nm y 5 nm.

20 En aún otra forma de realización de la presente invención, los compuestos orgánicos e inorgánicos útiles para el tratamiento o modificación de las arcillas y los materiales en capas incluyen tensoactivos catiónicos tales como amonio, cloruro de amonio, alquilamonio (primario, secundario, terciario y cuaternario), derivados fosfonio o de sulfonio de aminas alifáticas, aromáticas o arilalifáticas, fosfinas o sulfuros. Tales moléculas orgánicas están entre los "modificadores de superficie" o "agentes exfoliantes" discutidos aquí. Moléculas orgánicas o inorgánicas
25 adicionales útiles para el tratamiento de las arcillas y los materiales en capas incluyen compuestos de amina (o el correspondiente ion amonio) con la estructura $R^3R^4R^5N$, en la que R^3 , R^4 y R^5 son alquilos o alquenos de 1 a 30 átomos de carbono en una forma de realización, alquilos o alquenos 1 a 20 átomos de carbono en otra forma de realización, que pueden ser iguales o diferentes. En una forma de realización, la molécula orgánica es una amina terciaria de cadena larga en donde R^3 es un alquilo o alqueno de 14 a 20 átomos de carbono. En otra forma de realización, R^4 y/o R^5 pueden ser también un alquilo o alqueno de 14 a 20 átomos de carbono. En aún otra forma de
30 realización de la presente invención, el modificador puede ser una amina con la estructura $R^6R^7R^8N$, en la que R^6 , R^7 , y R^8 son alcoxisilanos de 1 a 30 átomos de carbono o una combinación de alquilos o alquenos de 1 a 30 átomos de carbono y alcoxisilanos.

35 Las arcillas adecuadas que son tratadas o modificadas para formar órgano-arcillas incluyen, pero no se limitan a, montmorillonita, montmorillonita de sodio, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, ledikita, y mezclas de los mismos. Las órgano-arcillas de la presente invención pueden comprender además uno o más de amonio, alquilamonio primario, alquilamonio secundario, alquilamonio terciario, alquilamonio cuaternario, derivados de fosfonio de aminas alifáticas, aromáticos o arilalifáticas, fosfinas o sulfuros o derivados de sulfonio de aminas alifáticas, aromáticas o arilalifáticas, fosfinas o sulfuros. En una forma de realización de la presente invención, la
40 órgano-arcilla es una montmorillonita modificada de alquilamonio.

45 La cantidad de arcilla incorporada en la composición sellante de la presente invención de acuerdo con las formas de realización de la invención, es preferiblemente una cantidad efectiva para proporcionar una disminución de la permeabilidad del sellante al gas. En una forma de realización de la presente invención, la composición sellante de la presente invención contiene de 0 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso de nanoarcilla. En otra forma de
realización, las composiciones de la presente invención tienen aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso de nanoarcilla.

50 Las composiciones de la presente invención pueden comprender opcionalmente un compuesto tensoactivo no iónico seleccionado de entre el grupo de tensoactivos que consiste de polietilenglicol, polipropilenglicol, aceite de ricino etoxilado, etoxilato de ácido oleico, etoxilatos de alquilfenol, copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) 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 en una cantidad en el rango de ligeramente por encima de 0 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, más preferiblemente
55 aproximadamente de 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 5 por ciento en peso, y lo más preferible aproximadamente de 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 0,75 por ciento en peso de la composición total.

Las composiciones de la presente invención pueden ser preparadas utilizando otros ingredientes que se empleen convencionalmente en composiciones de silicona que vulcanizan a temperatura ambiente (RTV) tales como

colorantes, pigmentos y plastificantes, siempre y cuando no interfieran con las propiedades deseadas.

Por otra parte, estas composiciones pueden ser preparadas utilizando polimerización fundida, en solvente e in situ de polímeros de siloxano como se conoce en el arte.

- 5 Preferiblemente, los métodos de mezcla de los polímeros de diorganopolisiloxano con polímeros pueden llevarse a cabo poniendo en contacto los componentes en un tambor de mezcla u otros medios físicos de mezcla, seguido por mezcla en estado fundido en una extrusora. Alternativamente, los componentes se pueden mezclarse en estado fundido directamente en una extrusora, Brabender o cualquier otro medio de mezcla en estado fundido.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos no limitantes:

- 10 Se mezcló en estado fundido una mezcla de polidimetilsiloxano (PDMS) (Silanol 5000 y silanol 50000, Gelest), con LLDPE (índice de fluidez (MFI) 20, de Sabic) por medio de la mezcladora interna Hake a 150° C, 200 RPM, para un tiempo total de mezcla de 12 minutos. Se prepararon tres (3) de tales mezclas con un porcentaje en peso de LLDPE de 10, 20 y 30, (véase el Ejemplo 1, 2 y 3, respectivamente, enlistado a continuación), por medio del siguiente procedimiento:

Mezclar silanoles de 5000 cps y 50000 cps en proporción 1:1.

- 15 Añadir 70 por ciento de mezcla de silanol en el mezclador Hake @150° C.

Iniciar el experimento utilizando una ventana del programa.

Añadir LLDPE a la mezcladora en pequeñas cantidades. Tiempo de la adición de 1 - 2 minutos.

Añadir a la mezcla restante 30 por ciento de silanol en la mezcladora.

Continuar mezclando durante un total de 12 minutos.

- 20 Al final de los 12 minutos, se detiene automáticamente la rotación, se recoge el material mezclado en una placa de Petri de vidrio.

Los siguientes ejemplos se prepararon a partir de lotes obtenidos utilizando el procedimiento anterior:

Ejemplo 1 = 52 gramos de mezcla de silanol (5.000 y 50.000 @ 50:50) + 6 gramos de LLDPE

Ejemplo 2 = 48 gramos de mezcla de silanol (5.000 y 50.000 @ 50:50) + 12 gramos de LLDPE

- 25 **Ejemplo 3** = 42 gramos de mezcla de silanol (5.000 y 50.000 @ 50:50) + 18 gramos de LLDPE

Los ejemplo 1, 2 y 3, se utilizaron luego para elaborar laminas curadas de la siguiente manera:

- 30 Se revolviaron las mezclas de PDMS - LLDPE con silicato de n-propilo (entrecruzador, obtenido a través de Gelest Chemicals, EUA) y se solubilizó en óxido de dibutil estaño (DBTO) (catalizador, obtenido a través de GE Silicones, Waterford, EUA), en cantidades como se muestra en la Tabla 1, utilizando una batidora de mano durante 5 - 7 minutos. Se removieron las burbujas de aire al vacío y se vertió la mezcla en un molde de teflón y se la mantuvo durante 24 horas bajo condiciones ambientales (25° C y 50 por ciento de humedad). Se removieron las láminas curadas del molde después de 24 horas y se las mantuvo a temperatura ambiente durante siete días para un curado completo.

Tabla 1

Ejemplos	Cantidad (Gramos)	nPs ml	DBTO ml
Ejemplo Comparativo 1 Mezcla de Silanol	50	1	0,06
Ejemplo 1 Silanol con 10% en peso de LLDPE	50	0,9	0,05
Ejemplo 2 Silanol con 20% en peso de LLDPE	50	0,72	0,04
Ejemplo 3 Silanol con 30% en peso de LLDPE	50	0,5	0,03

- 35 La permeabilidad al Argón de los Ejemplos 1 - 3 y ejemplo comparativo 1 se midió utilizando una configuración de permeabilidad a los gases. Las mediciones se basaron en el método de volumen variable con un presión de 100 PSI

ES 2 416 279 T3

y temperatura de 25° C. Las mediciones se repitieron bajo condiciones idénticas 2 - 3 veces con el propósito de garantizar su reproducibilidad. Los resultados de los datos de permeabilidad se muestran gráficamente en la figura 1.

5 El método de volumen variable como se muestra en la figura 1 mide la permeabilidad al Argón (Ar) en unidades "barrera" (0,0 - 1.200,0). Como se muestra en la figura 1, los Ejemplos 1 - 3 mostraron una menor permeabilidad al Argón con relación al Ejemplo Comparativo 1.

Los ejemplos 5, 6 y 7 se prepararon de la siguiente manera:

10 Se mezcló en estado fundido una mezcla de polidimetilsiloxano (PDMS) (silanol 3000 y silanol 30000, GE Silicones), con LLDPE (índice de fluidez (MFI) 20, de Sabic) en un extrusora a 150° C, junto con la mezcla de CaCO₃ de Hakenuka TDD y CaCO₃ de Omya FT. Los ajustes de temperatura del barril se muestran a continuación en la Tabla 2:

El Ejemplo Comparativo 4 se preparó de la siguiente manera:

15 Se mezcló en estado fundido una mezcla de polidimetilsiloxano (PDMS) (silanol 3000 y silanol 30000, GE Silicones), en un extrusora a 150° C, junto con la mezcla de CaCO₃ de Hakenuka TDD y CaCO₃ de Omya FT. Los ajustes de temperatura del barril se muestran a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2

Ajustes de temperatura:	
Barril 1 - 2	75° C
Barril 3 - 10	150° C
Barril 11 - 15	enfriado a 45°C

La tasa de alimentación se fijó en 50 libras/hora. Las formulaciones del Ejemplo Comparativo 4 y los Ejemplos 5, 6 y 7 se muestran en la Tabla 3 y se produjeron en una extrusora a 150° C:

20

Tabla 3

	Silanol	Silanol	CaCO ₃	Sabic	Talco
Ejemplos	3000 cps	30000 cps	mezcla en proporción 50:50 de Hakenuka TDD y Omya FT	LLDPE	
Ejemplo Comparativo 4	25,0	25,0	50,0	-	-
Ejemplo 5	22,7	22,7	50,0	4,7	-
Ejemplo 6	20,0	20,0	50,0	10,0	-
Ejemplo 7	20,0	20,0	25,0	10,0	25

Se recolectó el material extruido en cartuchos Semco de 6 oz.

Se utilizaron luego el Ejemplo Comparativo 4, y los Ejemplos 5, 6, y 7 para elaborar laminas curadas de la siguiente manera:

25 Las mezclas de PDMS-LLDPE de los Ejemplos 5 - 7 y el Ejemplo Comparativo 4 se mezclaron con la Parte B (la mezcla catalizadora consiste de óxido de dibutilo estaño solubilizado, silicato de n-propilo, aminopropil trietoxisilano, negro de carbono y aceite de silicona) en proporción 12,5:1 en una mezcladora Semkit durante 6 minutos. Se vertió luego la mezcla en un molde de teflón y se mantuvo durante 24 horas bajo condiciones ambientales (25° C y 50 por ciento de humedad). Se removieron las láminas curadas del molde después de 24 horas y se les mantuvo a temperatura ambiente durante siete días para un curado completo.

30

Los datos de permeabilidad del Ejemplo Comparativo 4, y los Ejemplos 5, 6, y 7 con LLDPE y los materiales de relleno se muestran en las Figuras 2 y 3. Como se muestra en las Figuras 2 y 3, Ejemplos 5 - 7 presentan menor permeabilidad al Ar con relación al Ejemplo Comparativo 4.

REIVINDICACIONES

1. Una composición sellante curable que comprende:

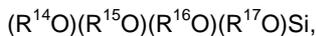
(a) un diorganopolisiloxano que presenta permeabilidad al gas;

5 (b) al menos un polímero que tiene una permeabilidad al gas que es menor que la permeabilidad del polímero diorganopolisiloxano (a);

(c) un entrecruzador; y

(d) un catalizador para la reacción de entrecruzamiento.

en donde el entrecruzador, el componente (c), es un silicato de alquilo que tiene la fórmula



10 en donde R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se escogen independientemente a partir de radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono, y en donde el polímero (b) se selecciona de entre el grupo que consiste de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y mezclas de los mismos.

2. La composición sellante de la Reivindicación 1, en donde el polímero de diorganopolisiloxano, el componente (a),

15 (i) es un diorganopolisiloxano terminado en silanol que tiene la fórmula:



en donde a = 2, b igual o mayor que 1, c es cero o un entero positivo;



20 en donde x = 0, 1 ó 2 y y es o bien 0 o 1, sometido a la limitación de que x + y es menor que o igual a 2, R^1 y R^2 son radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono;



donde R^3 y R^4 son radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono; y



25 donde R^5 y R^6 son radicales hidrocarbonados monovalentes de 1 a 60 átomos de carbono escogidos de forma independiente; o

(ii) rangos en cantidades de 50 por ciento en peso hasta 99 por ciento en peso de la composición total; o

(iii) rangos en cantidades de 60 por ciento en peso hasta 95 por ciento en peso de la composición total.

3. La composición sellante de la Reivindicación 1, en donde el polímero, el componente (b):

(i) rangos desde una cantidad de 1 por ciento en peso hasta 50 por ciento en peso de la composición total; o

30 (ii) rangos desde una cantidad de 5 por ciento en peso hasta 40 por ciento en peso de la composición total.

4. La composición sellante de la Reivindicación 1, en donde el entrecruzador, el componente (c), está en un rango en la cantidad de 0,1 por ciento en peso hasta 10 por ciento en peso de la composición total; o

5. La composición sellante de la Reivindicación 1, en donde el catalizador, el componente (d):

(i) es un catalizador de estaño; o

(ii) está en el rango en una cantidad de aproximadamente 0,005 por ciento en peso hasta aproximadamente 1 por ciento en peso de la composición total.

6. La composición sellante de la Reivindicación 1, que contiene al menos un componente opcional seleccionado del grupo que consiste de material de relleno, un promotor de adhesión, un tensoactivo no iónico.

5 7. La composición sellante de la Reivindicación 1, en donde el polímero (b) se selecciona de entre el grupo que consiste de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y una mezcla de los mismos.

8. La composición sellante de la Reivindicación 7, en donde el polímero (b) es polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

10 9. La composición sellante de la Reivindicación 5, parte (i) en donde el catalizador de estaño se selecciona 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 solubilizado, ftalato de bis-diisooctilo de dibutilestaño, bis-tripropoxisilil di-octilestaño dibutilestaño bis-acetilacetona, dióxido de dibutilestaño sillado, tris-uberato de carbometoxifenil estaño, triceroato de isobutil estaño, dibutirato de dimetilestaño, di-neodecanoato de dimetilestaño, tartrato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, hexoato de butilntri-2-etilhexilo, butirato de estaño, bis-β-dicetonatos de diorganoestaño y mezclas de los mismos.

10. La composición sellante de la reivindicación 6, en donde

20 (a) el promotor de adhesión se selecciona de entre el grupo que consiste de n-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1,3,5-tris (trimetoxisililpropil) isocianurato, γ-aminopropiltriethoxisilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis-γ-trimetoxisililpropil) amina, N-Fenil-γ-aminopropil trimetoxisilano, trimetoxisilano triamino funcional, γ-aminopropilmetildietoxisilano, γ-aminopropilmetildietoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metilaminopropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ-glicidoxipropil trimetoxisilano, γ-glicidoxietiltrimetoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil) propiltrimetoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil) etilmetildimetoxisilano, isocianatopropiltriethoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, β-cianoetiltrimetoxisilano, γ-acriloxipropiltrimetoxisilano, γ-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, n-etil-3-trimetoxisilil-2-metilpropanamina, y mezclas de los mismos; o

30 (b) al menos un agente de relleno se selecciona de entre el grupo que consiste de arcillas, nano-arcillas, órgano-arcillas, carbonato de calcio molido, 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, sílices hidrófobos, geles de sílice hidrofílicas, 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, talco, mica, y mezclas de los mismos; o

35 (c) el tensoactivo no iónico se selecciona de entre el grupo que consiste de 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 mismos en una cantidad que varía desde aproximadamente 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso; o

40 (d) una cantidad de agente de relleno, en rangos que oscilan en una cantidad de 0 hasta 80 por ciento en peso de la composición total; o

(e) la cantidad de promotor de adhesión en un rango que oscila desde 0,5 por ciento en peso hasta 20 por ciento en peso de la composición total.

45 11. La composición sellante de la Reivindicación 10, parte (c), en donde el tensoactivo no iónico se selecciona de entre 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.

50 12. La composición sellante de la Reivindicación 10, parte (b), en donde la arcilla se selecciona de entre el grupo que consiste de montmorillonita, montmorillonita de sodio, montmorillonita de calcio, montmorillonita de magnesio, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, vermiculita, halosita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, ledikita, y caolinita, y mezclas de los mismos.

13. La composición sellante de la Reivindicación 12, en donde

(1) la arcilla se modifica con compuestos de amina o ion amonio que tiene la estructura $R^3R^4R^5N$, en la que R^3 , R^4 , y R^5 son alquilos o alquenos de 1 a 30 átomos de carbono, y mezclas de los mismos; o

5 (2) la arcilla se modifica con una amina o ion amonio que tiene la estructura $R^6R^7R^8N$, en donde al menos un R^6 , R^7 , y R^8 es alcoxisilano de 1 a 30 átomos de carbono y el resto son alquilos o alquenos de 1 a 30 átomos de carbono; o

(3) la arcilla se modifica 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, y mezclas de los mismos; o

(4) la arcilla está presente en una cantidad de 0,1 a 50 por ciento en peso de dicha composición.

10 14. La composición sellante de la Reivindicación 13, parte (1), en la que R^3 , R^4 , y R^5 son alquilos o alquenos de 1 a 20 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

15. La composición sellante de la Reivindicación 14, en donde la arcilla se modifica con una amina terciaria en donde R^3 es un alquilo o alqueno de 14 a 20 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

15 16. La composición sellante de la Reivindicación 15, en el que R^4 y/o R^5 es un alquilo o alqueno de 14 a 20 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

17. La composición sellante de la Reivindicación 13, parte (2) en donde al menos uno de R^6 , R^7 y R^8 es un alcoxisilano de 1 a 20 átomos de carbono y el resto son alquilos o alquenos de 1 a 20 átomos de carbono.

FIGURA 1

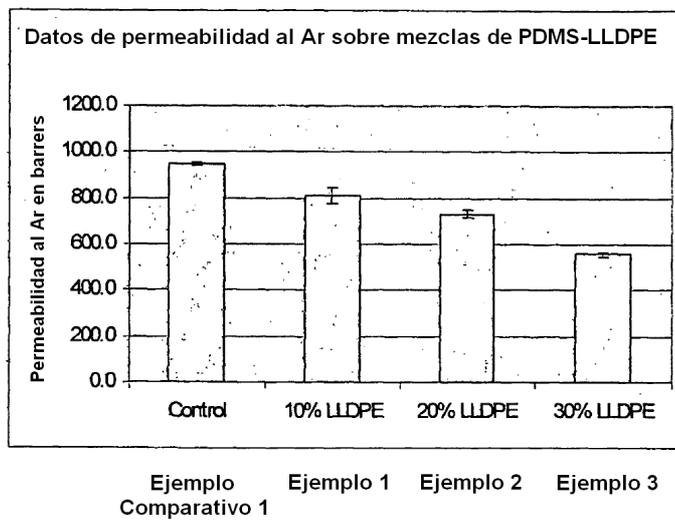


FIGURA 2

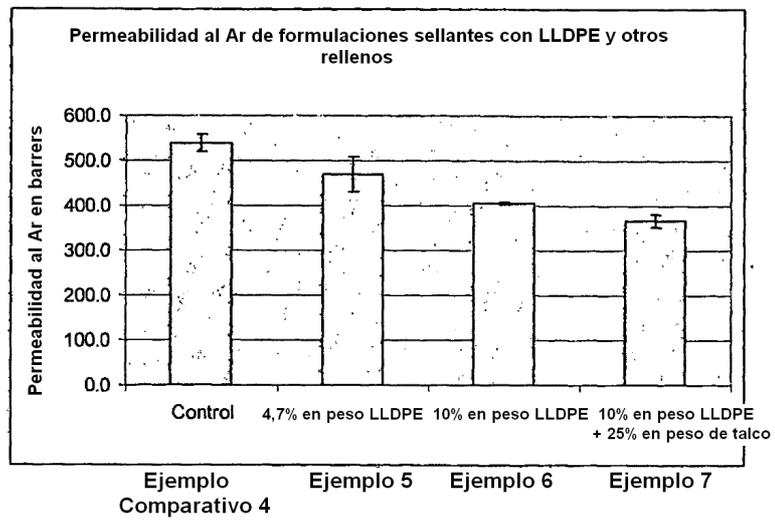


FIGURA 3

