(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 688 604**

(51) Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2007** **PCT/US2007/001235**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2007** **WO07084563**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2007** **E 07718349 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 1981937**

(54) Título: **Nanocompuesto inorgánico-orgánico**

(30) Prioridad:

20.01.2006 US 336948

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2018

(73) Titular/es:

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC. (100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 688 604 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

Nanocompuesto inorgánico-orgánico

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a composiciones de nanocompuestos mejorados y a métodos para fabricar y usar los mismos. Más particularmente, la presente invención se refiere a nanocompuestos inorgánicos-orgánicos y a procedimientos para su preparación. Esta invención también se refiere al uso de estas composiciones de nanocompuestos inorgánicos-orgánicos, por ejemplo, en recubrimientos, sellantes, masillas, adhesivos y plásticos.

Antecedentes de la invención

Los nanocompuestos inorgánicos-orgánicos pueden exhibir propiedades mecánicas superiores a las de sus componentes separados. Para optimizar las propiedades de rendimiento de estos materiales, generalmente es deseable dispersar los componentes inorgánicos en la matriz orgánica a escala de longitud nanométrica. Las arcillas y otros materiales inorgánicos en capas que se pueden descomponer en bloques de construcción a nanoescala son útiles para la preparación de nanocompuestos inorgánicos-orgánicos.

La adición de materiales de arcilla a polímeros es conocida en la técnica, sin embargo, la incorporación de arcillas en polímeros puede no proporcionar 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 dentro del 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 en todo el polímero. La superficie relativamente grande de la arcilla, si se dispersa uniformemente, puede proporcionar más interfaces entre la arcilla y el polímero, y puede mejorar posteriormente las propiedades físicas, al reducir la movilidad de las cadenas de polímero en estas interferencias. Por el contrario, la falta de afinidad entre la arcilla y el polímero puede afectar adversamente la resistencia y la uniformidad de la composición al tener bolsillos de arcilla concentrados, en lugar de dispersarse uniformemente, en todo el polímero. La afinidad entre las arcillas y los polímeros está relacionada con el hecho de que las arcillas, por naturaleza, son generalmente hidrofílicas mientras que los polímeros son generalmente hidrófobos.

Los minerales de arcilla típicamente están compuestos de silicatos de aluminio hidratados que tienen grano fino y tienen una forma dominante en placas. La estructura cristalina de un mineral de arcilla típico es una estructura multicapa compuesta por combinaciones de capas tetraédricas de SiO_4 que se unen a capas octaédricas de $AlO(OH)_2$. Los minerales de arcilla varían en función de la combinación de sus capas constituyentes y cationes. Normalmente se produce la sustitución isomórfica de los cationes del mineral de arcilla, tales como Al^{3+} o Fe^{3+} que sustituyen los iones Si^{4+} en la red tetraédrica, o Al^{3+}, Mg^{2+} o Fe^{2+} que sustituyen a otros cationes en la red octaédrica, y puede impartir un relleno neta negativa sobre la estructura de la arcilla. Los elementos naturales dentro de la galería de la arcilla, tales como las moléculas de agua o los cationes de sodio o potasio, son atraídos a la superficie de las capas de arcilla debido a este relleno negativa neta.

Para promover una mayor afinidad entre la arcilla y el polímero en la interfaz y proporcionar una dispersión uniforme de la arcilla dentro del polímero, la química de la superficie de la capa intermedia de la arcilla puede modificarse para hacer que las capas de silicato sean menos hidrofílicas.

Los iones alquilamonio, tales como las sales de tipo onio, se usan comúnmente para preparar dispersiones de arcilla para materiales nanocompuestos. La fórmula básica para un ion alquilamonio típico es CH_3-$(CH_2)_n$-NH_3^+, donde n es de 1 a 18. Se cree que los iones alquilamonio también se intercambian fácilmente con los cationes naturales presentes entre las plaquetas de arcilla, lo que da como resultado un estado intercalado. Además, se cree que los iones alquilamonio pueden aumentar el espacio entre las capas de arcilla y también pueden disminuir la energía superficial de la arcilla, permitiendo de este modo que las especies orgánicas con diferentes polaridades se intercalen entre las capas de arcilla.

La técnica anterior relevante está constituida por los documentos US 2005/131126 A1 y Ma, J. et al., " A new strategy to exfoliate silicone rubber/clay nanocomposites", Macromolecular Rapid Communications, vol. 26, No. 10, 2005, páginas 830-833. Ambos documentos divulgan polímeros rellenos con arcillas intercaladas con polisiloxano cuaternizado.

Existe la necesidad de nanocompuestos que tengan propiedades mejoradas. La invención divulgada en este documento proporciona un proceso rentable y eficiente para la producción de nuevas composiciones de nanocompuestos inorgánicos-orgánicos que son especialmente adecuados para usar en sellantes con las características deseadas de suavidad, procesabilidad y elasticidad que son criterios de desempeño importantes.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un nanocompuesto inorgánico-orgánico que comprende la combinación de (1) al menos un componente inorgánico que es un compuesto en nanopartículas inorgánico en capas y (2) al menos un componente orgánico que es un organopolisiloxano sustituido con amonio.

El nanocompuesto inorgánico-orgánico se utiliza como un relleno para una amplia variedad de composiciones que contienen resina polimérica y, en particular, como relleno para tales composiciones destinadas a la aplicación como sellantes, recubrimientos y adhesivos.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un nanocompuesto inorgánico-orgánico que comprende la combinación de (1) al menos un componente inorgánico que es un compuesto en nanopartículas inorgánico en capas y (2) al menos un componente orgánico que es un organopolisiloxano sustituido con amonio. Al describir la invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados, a menos que se indique lo contrario.

Definiciones

El término "exfoliación" como se usa en el presente documento describe un proceso en el que los paquetes de plaquetas de nanoarcilla se separan uno del otro en una matriz polimérica. Durante la exfoliación, las plaquetas en la región más externa de cada paquete se desprenden, exponiendo más plaquetas para la separación.

El término "galería" como se usa en este documento describe el espacio entre capas paralelas de plaquetas de arcilla. El espaciado de la galería cambia dependiendo de la naturaleza de la molécula o polímero que ocupa el espacio. Un espacio de intercalación entre plaquetas de nanoarcilla individuales varía, de nuevo dependiendo del tipo de moléculas que ocupan el espacio.

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

El término "intercalado" como se usa en este documento designa un complejo químico de arcilla en el que el espaciado de la galería de arcilla ha aumentado debido al proceso de modificación de la superficie. Bajo las condiciones adecuadas de temperatura y corte, un intercalado es capaz de exfoliarse en una matriz de resina.

Como se usa en el presente documento, el término "intercalación" se refiere a un proceso para formar un intercalado.

La expresión "compuesto en nanopartículas inorgánicas" como se usa en este documento describe material inorgánico en capas, por ejemplo, arcilla, con una o más dimensiones, tales como longitud, ancho o espesor, en el intervalo de tamaño de nanómetros y que es capaz de experimentar intercambio iónico.

La expresión "arcilla modificada" como se usa en el presente documento designa un material de arcilla, por ejemplo, nanoarcilla, que se ha tratado con cualquier compuesto inorgánico u orgánico que sea capaz de experimentar reacciones de intercambio iónico con los cationes presentes en las superficies de la capa intermedia de la arcilla.

El término "nanoarcilla", como se usa en el presente documento, describe materiales de arcilla en capas que poseen una morfología única con una dimensión que está en el intervalo nanométrico. Las nanoarcillas pueden formar complejos químicos con un intercalador que se une iónicamente a las superficies entre las capas que conforman las partículas de arcilla. Esta asociación de partículas intercaladoras y de arcilla da como resultado un material que es compatible con muchos tipos diferentes de resinas huésped que permiten que el relleno de arcilla se disperse en ellas.

Como se usa en este documento, el término "nanopartículas" se refiere a tamaños de partículas, generalmente determinados por el diámetro, generalmente de menos de aproximadamente 1.000 nm.

Como se usa en este documento, el término "plaquetas" se refiere a capas individuales del material en capas.

El material en nanopartículas inorgánico del nanocompuesto inorgánico-orgánico puede ser natural o sintético, tal como la arcilla de esmectita, y debe tener ciertas propiedades de intercambio iónico como en las arcillas de esmectita, rectorita, vermiculita, illita, micas y sus análogos sintéticos, incluida laponita, mica sintética montmorillonita y mica tetrasilícica.

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

Los materiales inorgánicos en nanopartículas útiles de la invención incluyen filosilicatos naturales o sintéticos, particularmente arcillas esmécticas tales como montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, montmorillonita magnésica, nontronita, beidelita, volkonskoíta, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, talco, mica, caolinita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, o hidrotalcitas, minerales micáceos tales como illita y minerales mixtos de illita / esmectita en capas tales como rectorita, tarosovita, ledikita y mezclas de illitas con uno o más de los minerales de arcilla nombrados arriba. Cualquier material hinchable en capas que absorba suficientemente las moléculas orgánicas para aumentar el espaciamiento entre capas entre las plaquetas de filosilicatos adyacentes hasta al menos aproximadamente 5 angstroms, o hasta al menos aproximadamente 10 angstroms, (cuando el filosilicato se mide en seco) puede usarse para producir el nanocompuesto inorgánico-orgánico de la invención.

El compuesto inorgánico modificado en nanopartículas de la invención se obtiene poniendo en contacto cantidades de partículas inorgánicas en capas que poseen un catión intercambiable, por ejemplo, Na^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} y Mg^{2+}, con al menos un organopolisiloxano que contiene amonio. El material en partículas modificado resultante es un nanocompuesto inorgánico-orgánico que posee organopolisiloxano de amonio cuaternario intercalado.

El organopolisiloxano sustituido con amonio debe contener al menos un grupo amonio y puede contener dos o más grupos amonio. Los grupos de amonio pueden estar situados en los extremos terminales del organopolisiloxano y/o a lo largo de la cadena principal de siloxano. Una clase de organopolisiloxano útil que contiene amonio tiene la fórmula general:

$$M_aD_dD'_c$$

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

$$[R^3{}_zNR^4]_{3-x-y}R^1{}_xR^2{}_ySiO_{1/2}$$

en la que "x" es 0, 1 o 2 y "y" es 0 o 1, sujeto a la limitación de que x + y es menor que o igual a 2, "z" es 2, R^1 y R^2 cada uno independientemente es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 carbonos; R^3 se selecciona del grupo que consiste en H y un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 carbonos; R^4 es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es

$$R^5R^6SiO_{1/2}$$

en la que R^5 y R^6 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; y D' es

$$R^7R^8SiO_{2/2}$$

en la que R^7 y R^8 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente que contiene amina con la fórmula general:

$$[R^9{}_aR^{10}]$$

en la que "a" es 2, R^9 se selecciona del grupo que consiste en H y un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; R^{10} es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono.

En otra realización de la presente invención, el organopolisiloxano sustituido con amonio es $R^{11}R^{12}R^{13}N$, en el que R^{11}, R^{12} y R^{13} son cada uno independientemente un alcoxi silano o un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 carbonos. La fórmula general para el alcoxi silano es

$$[R^{14}O]_{3-x-y}R^{15}{}_xR^{16}{}_ySiR^{17}$$

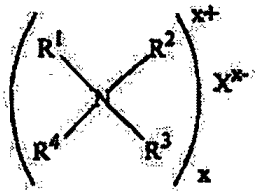
en la que "x" es 0, 1 o 2 y "y" es 0 o 1, sujeto a la limitación de que x + y es menor que o igual a 2; R^{14} es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 30 carbonos; R^{15} y R^{16} son independientemente escogidos de grupos hidrocarburo monovalentes de hasta 60 carbonos; R^{17} es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 carbonos.

Compuestos adicionales útiles para modificar el componente inorgánico de la presente invención son compuestos de amina o el ión amonio correspondiente con la estructura $R^{18}R^{19}R^{20}N$, en donde R^{18}, R^{19} y R^{20} son cada uno independientemente un grupo alquilo o alquenilo de hasta 30 átomos de carbono, y cada uno independientemente es un grupo alquilo o alquenilo de hasta 20 átomos de carbono en otra realización, que puede ser el mismo o diferente. En otra realización más, la molécula orgánica es una amina terciaria de cadena larga en la que R^{18}, R^{19} y R^{30} son cada uno independientemente alquilo o alquenilo de 14 a 20 átomos de carbonos.

Las composiciones inorgánicas en nanopartículas en capas de la presente invención no necesitan convertirse en una forma de intercambio de protones. Típicamente, la intercalación de un organopolisiloxano de amonio cuaternario en el material inorgánico en nanopartículas en capas se consigue mediante intercambio catiónico usando procesos con disolvente y sin disolvente. En el proceso basado en disolvente, el componente amonio de organopolisiloxano se coloca en un disolvente que es inerte a la polimerización o la reacción de acoplamiento. Los disolventes particularmente adecuados son agua o agua-etanol, agua-acetona y como agua-sistemas codisolventes polares. Tras la eliminación del disolvente, se obtienen los concentrados de partículas intercalados. En el proceso libre de disolvente, normalmente se requiere un mezclador de alto cizallamiento para llevar a cabo la reacción de intercalación. El nanocompuesto inorgánico-orgánico puede estar en forma de suspensión, gel, pasta o sólido.

Una clase específica de organopolisiloxanos que contienen amonio son los descritos en la patente de Estados Unidos No. 5.130.396 y pueden prepararse a partir de materiales conocidos que incluyen los que están disponibles comercialmente.

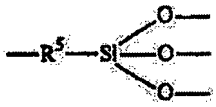
Los organopolisiloxanos que contienen amonio de la patente de Estados Unidos No. 5.130.396 están representados por la fórmula general:



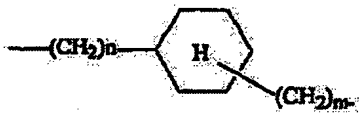
(I)

en la que R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y representan un grupo de la fórmula:

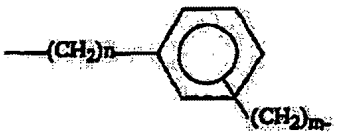
(II)



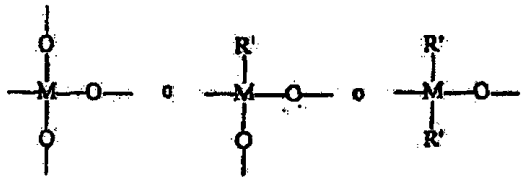
en la que los átomos de nitrógeno en (I) están conectados a los átomos de silicio en (II) a través de los grupos R^5 y R^5 representa un grupo alquileno con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno con 5 a 8 átomos o una unidad de la fórmula general:



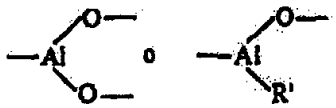
o



en la que n es un número de 1 a 6 e indica el número de grupos metileno en la posición del nitrógeno y m es un número de 0 a 6 y las valencias libres de los átomos de oxígeno unidos al átomo de silicio están saturadas como en esqueletos de sílice por átomos de silicio de otros grupos de fórmula (II) y/o con los átomos metálicos de uno o más de los enlaces de unión por entrecruzamiento



o



en los que M es un átomo de silicio, titanio o circonio y R' es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono y la relación de los átomos de silicio de los grupos de fórmula (II) con respecto a los átomos metálicos en los enlaces de unión es de 1:0 y en los que R^3 es igual a R^1 o R^2, o hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono o es el grupo bencilo, y R^4 es igual a hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono o es un grupo cicloalquilo, bencilo, alquilo, propargilo, cloroetilo, hidroxietilo o cloropropilo que consiste en 5 a 8 átomos de carbono y X es un anión con la valencia de x igual a 1 a 3 y seleccionado del grupo de halogenuro, hipoclorito, sulfato, hidrogenosulfato, nitrito, nitrato, fosfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno, carbonato, hidrógeno carbonato, hidróxido, clorato, perclorato, cromato, dicromato, cianuro, cianato, rodamida, sulfuro, sulfuro de hidrógeno, seleniuro, telurida, borato, metaborato, azida, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, trifluoroacetato, tricloroacetato o benzoato.

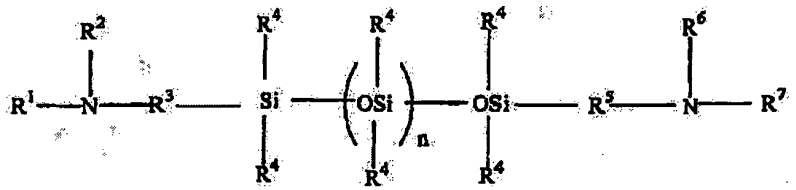
Los compuestos de organopolisiloxano sustituidos con amonio descritos en este documento son partículas de forma macroscópicamente esférica con un diámetro de 0,01 a 3,0 mm, un área superficial específica de 0 a 1.000 m^2/g, un volumen de poro específico de 0 a 5,0 mL/g, una densidad aparente de 50 a 1000 g/L, así como una base de sustancia seca en relación con el volumen de 50 a 750 g/L.

Un método para preparar un organopolisiloxano que contiene amonio implica hacer reaccionar 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 la posterior condensación del silano y producir organopolisilano terminado en amina que después se cuaterniza con un reactivo de cuaternización adecuado tal como un ácido mineral y/o haluro de alquilo para proporcionar el organopolisiloxano que contiene amonio. Un método de este tipo se describe en la patente de Estados Unidos antes mencionada No. 5.130.396. A este respecto, la patente de Estados Unidos No. 6.730.766 describe procedimientos para la fabricación de polisiloxano cuaternizado mediante la reacción de polisiloxano con la función epoxi.

En una variación de este método, el aminosilano primario, secundario o terciario que posee un grupo o grupos alcoxi hidrolizables se cuaterniza antes de las reacciones de condensación de hidrólisis que proporcionan el organopolisiloxano. Por ejemplo, cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamonio que contiene amonio, cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-butilamonio y cloruro de trialcoxisilano octadecilcimetil(3-trimetiloxisililpropil)amonio que contiene amonio comercialmente disponibles (disponibles a través de Gelest, Inc.) después de su hidrólisis/condensación proporcionará un organopolisiloxano que contiene amonio para su uso.

Otros aminosilanos terciarios adecuados útiles para preparar organopolisiloxano que contiene amonio incluyen tris(trietoxisililpropil)amina, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(dietoximetilsililpropil)amina, tris(tripropoxisililpropil)amina, tris(etoxidimetilsililpropil)amina, tris(trietoxifenilsililpropil)amina, y similares.

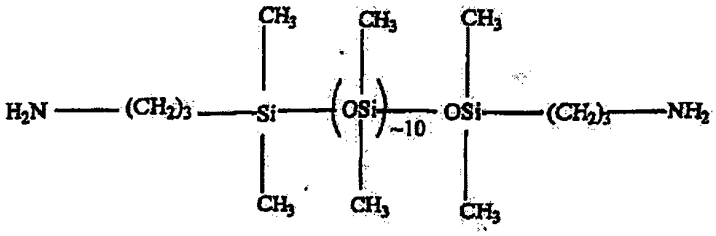
Aún otro método para preparar el organopolisiloxano que contiene amonio requiere la cuaternización de un organopolisiloxano que contiene amina primaria, secundaria o terciaria con un reactivo de cuaternización. Los organopolisiloxanos que contienen aminas útiles incluyen los de la fórmula general:



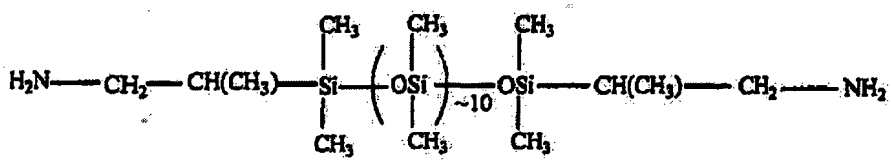
en la que R^1, R^2, R^6 y R^7 son cada uno independientemente H, hidrocarbilo de hasta 30 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, etc., o R^1 y R^3 juntos o R^6 y R^7 juntos forman un grupo puente divalente de hasta 12 átomos de carbono, R^3 y R^5 son cada uno independientemente un grupo puente de hidrocarburo divalente de hasta 30 átomos de carbono, que contienen opcionalmente uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno en la cadena, por ejemplo, alquileno de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 carbonos como $-CH_2-$, $-CH_2CHr$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, 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 aminas se pueden 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 de los Estados Unidos No. 5.026.890.

Los organopolisiloxanos específicos que contienen amina que son útiles para preparar los organopolisiloxanos que contienen amonio en este documento incluyen la mezcla comercial de



y



Los nanocompuestos inorgánicos-orgánicos de la presente invención se usan, entre otros, como el relleno único o parcial para las composiciones que comprenden un polímero sólido o mezcla/combinación de polímeros sólidos.

Los polímeros sólidos útiles incluyen epoxi, policarbonato, poliéster, poliéter, poliuretano, nailon, acrílico, éster de acrilato, poliamida, poliimida, fenólico, haluro de polivinilo, óxido de polifenileno, policetona, sus copolímeros y mezclas de los mismos. Los copolímeros incluyen tanto copolímeros al azar como en bloque. Las resinas de haluro de polivinilo incluyen polímeros y copolímeros de cloruro de polivinilo y polímeros y copolímeros de cloruro de polivinilideno, resinas de acrilato de fluoropolímeros incluyen polímeros y copolímeros de ésteres de acrilato y metacrilato, las resinas de poliamida incluyen nailon 6, nailon 11 y nailon 12, así como copolímeros de poliamida y mezclas de los mismos. Las resinas de poliéster incluyen tereftalatos de polialquileno, tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, así como poliéster y, las policetonas incluyen polietercetonas y polieteretercetonas.

En las composiciones rellenas de resina de la invención, el nanocompuesto inorgánico-orgánico está presente en una cantidad, por supuesto, que mejora las propiedades de barrera a los gases en las mismas. En una primera realización, el nanocompuesto inorgánico-orgánico puede estar presente a un nivel de hasta aproximadamente 90 por ciento en peso, en una segunda realización a un nivel de hasta aproximadamente 50 por ciento en peso, y en una tercera realización a un nivel de hasta aproximadamente 20 porcentaje de peso.

El nanocompuesto inorgánico-orgánico de esta invención también se emplea ventajosamente como un relleno en composiciones destinadas a funcionar como barreras de gas.

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo no limitante:

Ejemplo 1

Se preparó un nanocompuesto inorgánico-orgánico de acuerdo con la invención colocando primero 10 g de siloxano terminado en amino propilo ("GAP 10", longitud del siloxano de 10, de GE Silicones, Waterford, EE.UU.) en un matraz de fondo redondo de una sola boca de 100 mL y añadiendo 4 mL de metanol disponible a través 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 de fondo redondo de tres bocas de 2.000 mL equipado con condensador y agitador mecánico en la parte superior. Se añadieron 18 g de arcilla Cloisita Na^+ (montmorillonita natural disponible a través de Southern Clay Products) muy lentamente al agua con agitación (velocidad de agitación aproximadamente 250 rpm). La solución de cloruro de amonio (preparada anteriormente) se añadió luego muy lentamente a la mezcla de arcilla y agua. La mezcla se agitó durante 1 hora y se dejó reposar durante la noche. La mezcla se filtró a través de un embudo Buchner y el sólido obtenido se suspendió con 800 mL de metanol, se agitó durante 20 minutos, y luego la mezcla se filtró. El sólido se secó en un horno a 80°C durante aproximadamente 50 horas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos una resina sintética sólida y, como relleno parcial o total de la misma, al menos un nanocompuesto inorgánico-orgánico que comprende la combinación de

(1) al menos un componente inorgánico que es un compuesto en nanopartículas inorgánico en capas; y

(2) al menos un componente orgánico que es un organopolisiloxano sustituido con amonio cuaternario;

en la que la resina es al menos una seleccionada del grupo que consiste en epoxi, policarbonato, poliéster, poliéter, poliuretano, nailon, acrílico, éster de acrilato, poliamida, poliimida, fenólico, haluro de polivinilo, óxido de polifenileno, policetona, sus copolímeros y mezclas de los mismos.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que la nanopartícula inorgánica en capas posee cationes intercambiables seleccionados del grupo de Na^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} y mezclas de los mismos.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto en nanopartículas inorgánico en capas es al menos un miembro seleccionado del grupo compuesto por montmorillonita, montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, montmorillonita magnésica, nontronita, beidelita, volkonskoíta, laponita, hectorita, saponita, sauconita, magadita, keniaita, sobockita, svindordita, estevensita, vermiculita, haloisita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, illita, rectorita, tarosovita, ledikita, caolinita y mezclas de los mismos.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el nanocompuesto inorgánico-orgánico está presente en la misma a un nivel de hasta 90 porciento en peso.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano sustituido con amonio cuaternario es al menos uno diorganopolisiloxano que contiene amonio que tiene la fórmula:

$$M_aD_dD'_c$$

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

$$[R^3{}_zNR^4]_{3-x-y}R^1{}_xR^2{}_ySiO_{1/2}$$

en la que "x" es 0, 1 o 2 y "y" es 0 o 1, sujeto a la limitación de que x + y es menor que o igual a 2, "z" es 2, R^1 y R^2 cada uno independientemente es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 carbonos; R^3 se selecciona del grupo que consiste en H y un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 carbonos; R^4 es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; D es $R^5R^6SiO_{1/2}$

en la que R^5 y R^6 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; y D' es

$$R^7R^8SiO_{2/2}$$

en la que R^7 y R^8 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente que contiene amina con la fórmula general:

$$[R^9{}_aR^{10}]$$

en la que "a" es 2, R^9 se selecciona del grupo que consiste en H y un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono; R^{10} es un grupo hidrocarburo monovalente de hasta 60 átomos de carbono.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano sustituido con amonio cuaternario se obtiene al reaccionar un aminosilano que posee al menos un grupo hidrolizable con agua en condiciones de hidrólisis / condensación para proporcionar organopolisiloxano terminado en amina y, después de eso, cuaternizar el organopolisiloxano terminado en amina para proporcionar organopolisiloxano sustituido con amonio.

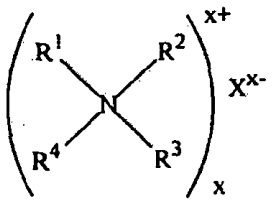
7. La composición de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano sustituido con amonio cuaternario se obtiene por cuaternización de un aminosilano que posee al menos un grupo o grupos alcoxi hidrolizables antes de la hidrólisis / condensación para proporcionar organopolisiloxano de amonio.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano sustituido con amonio cuaternario se obtiene mediante hidrosililación de organopolisiloxano terminado en hidrógeno con alilamina en presencia de

catalizador de hidrosilación para proporcionar organopolisiloxano terminado en amina y, después de eso, cuaternizar el organopolisiloxano terminado en amina para proporcionar organopolisiloxano sustituido con amonio.

9. La composición de la reivindicación 5, en la que el grupo amonio está representado por la fórmula $R^6R^7R^8N^+X^-$ en la que al menos un R^6, R^7 y R^8 es un alcoxi silano de hasta 60 átomos de carbono y el resto es un grupo alquilo o alquenilo de hasta 60 átomos de carbono y X es un anión.

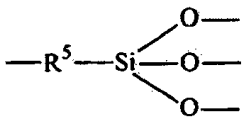
10. La composición de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano que contiene amonio cuaternario está representado por la fórmula general:



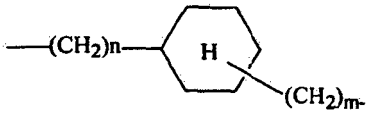
(I)

en la que R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y representan un grupo de la fórmula:

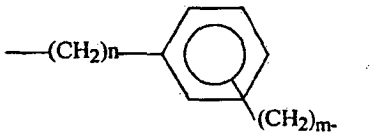
(II)



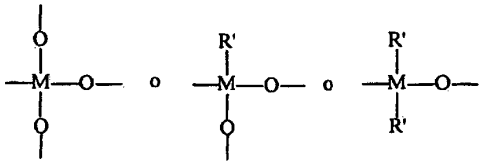
en la que los átomos de nitrógeno en (I) están conectados a los átomos de silicio en (II) a través de los grupos R^5 y R^5 representa un grupo alquileno con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno con 5 a 8 átomos o una unidad de la fórmula general:



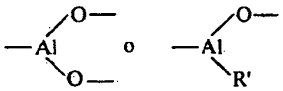
o



en la que n es un número de 1 al 6 e indica el número de grupos de metileno en la posición del nitrógeno y m es un número de 0 a 6 y las valencias libres de los átomos de oxígeno unidos al átomo de silicio están saturadas como en los esqueletos de sílice por átomos de silicio de otros grupos de fórmula (II) y/o con los átomos metálicos de uno o más de los enlaces de unión por entrecruzamiento



o



en los que M es un átomo de silicio, titanio o circonio y R' es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono y la relación de los átomos de silicio de los grupos de fórmula (II) con respecto a los átomos metálicos en los enlaces de unión es de 1:0 y en los que R^3 es igual a R^1 o R^2, o hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono o es el grupo bencilo, y R^4 es igual a hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono o es un grupo cicloalquilo, bencilo, alquilo, propargilo, cloroetilo, hidroxietilo o cloropropilo que consiste en 5 a 8 átomos de carbono y X es un anión con la valencia de x igual a 1 a 3 y seleccionado del grupo de halogenuro, hipoclorito, sulfato, hidrogenosulfato, nitrito, nitrato, fosfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno, carbonato, hidrógeno carbonato, hidróxido, clorato, perclorato, cromato, dicromato, cianuro, cianato, rodamida, sulfuro, sulfuro de hidrógeno, seleniuro, telurida, borato, metaborato, azida, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, hexafluorofosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, trifluoroacetato, tricloroacetato o benzoato.

11. Un método para preparar una composición de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método preparar el nanocompuesto inorgánico-orgánico utilizando las etapas de:

a) hacer reaccionar un aminosilano que posee al menos un grupo alcoxi hidrolizable con agua, opcionalmente, en la presencia de catalizador, para proporcionar organopolisiloxano terminado en amina;

b) cuaternizar el organopolisiloxano terminado en amina para proporcionar un organopolisiloxano cuaternizado; y,

c) combinar el organopolisiloxano cuaternizado con nanopartículas inorgánicas en capas que poseen un catión intercambiable para proporcionar un nanocompuesto inorgánico-orgánico.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el aminosilano es un aminosilano primario, secundario o terciario que posee al menos un grupo alcoxi hidrolizable; o en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en compuestos organometálicos, ácidos, bases y mezclas de los mismos; o en el que el organopolisiloxano terminado en amina está cuaternizado con ácido mineral, haluro de alquilo o una mezcla de los mismos.