



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: 2 357 895

(51) Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01) C08K 5/378 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)

	12	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
--	----	-------------------------------

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 04807849 .7
- 96 Fecha de presentación : 20.12.2004
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1709121 97 Fecha de publicación de la solicitud: 11.10.2006
- (54) Título: Inhibición/reducción de la decoloración de composiciones de diorganopolisiloxano.
- (30) Prioridad: **25.12.2003 JP 2003-429692**
- (73) Titular/es: DOW CORNING TORAY Co., Ltd. 1-3, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku, Tokyo JP
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 03.05.2011
- Inventor/es: Nishiumi, W.;
 Adachi, Hiroshi y Horita, Eiji
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 03.05.2011
- (74) Agente: Aznárez Urbieta, Pablo

ES 2 357 895 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

Inhibición/reducción de la decoloración de composiciones de diorganopolisiloxano.

La presente invención se refiere a un método para inhibir o reducir la decoloración de una composición de diorganopolisiloxano, a un agente inhibidor/ reductor de la decoloración y a composiciones de diorganopolisiloxano que comprenden dicho agente inhibidor/reductor de la decoloración.

Antecedentes en la Técnica

10

20

25

30

Es sabido que, durante períodos prolongados de almacenamiento, las composiciones de diorganopolisiloxanos pueden decolorarse. Un ejemplo de tal composición de diorganopolisiloxano comprende un diorganopolisiloxano terminado en alcoxisililo y un alcoxisilano. Generalmente dichas composiciones se endurecen a temperatura ambiente mediante desalcoholización en presencia de un catalizador adecuado (por ejemplo un compuesto de titanio). Debido a que esta composición es inodora y no provoca corrosión de los metales, se utiliza como agente adhesivo y sellante en la industria eléctrica, electrónica y de la construcción. Sin embargo, después del almacenamiento durante períodos de tiempo prolongados, esta composición está sujeta a un amarilleo cuya intensidad aumenta con el tiempo.

La razón por la que se produce un amarilleo de la composición de diorganopolisiloxano mencionada anteriormente no está del todo clara, pero generalmente se supone que una de las principales causas de este fenómeno se debe a la presencia del compuesto organo-titanio utilizado como catalizador de endurecimiento. Otros factores que provocan la decoloración pueden incluir la utilización de aditivos tales como agentes de acoplamiento silano, que contienen aminas o similares.

Cuando la composición de diorganopolisiloxano cambia de color durante el almacenamiento, los productos obtenidos a partir de dicha composición cambiarán también de aspecto. Por tanto, existe una demanda de composiciones de diorganopolisiloxano que no cambien sustancialmente de color durante el almacenamiento o sólo cambien de color en un grado insignificante. El cambio de color se hace especialmente visible en diversos

sellantes blancos y de color claro, los cuales son los más frecuentemente utilizados, y que, por tanto, necesitan propiedades resistentes a la decoloración.

La Publicación de Solicitud de Patente Japonesa Abierta (denominada en adelante Kokai) S58-71951 (equivalente a la EP 0076630) describe la eliminación o disminución de la decoloración de diversos tipos de composiciones de diorganopolisiloxano mediante la introducción de un éster de un ácido de tioalcanoico, un compuesto que contiene di-tert-butilfenol y/o un compuesto orgánico de titanio quelado con un fosfito orgánico.

La H9-3330 de Kokai (equivalente a la EP 0747443) describe una forma de prevenir la decoloración de una composición de diorganopolisiloxano mediante la utilización de un compuesto organo-titanio de estructura molecular específica.

Los inconvenientes de las técnicas anteriores descritas incluyen el hecho de que sólo son eficaces contra la decoloración debida a los efectos derivados de los compuestos de organo-titanio y a que estos métodos son caros.

La H9-087611 de Kokai describe un sellante de silicona resistente al amarilleo que comprende un pigmento de óxido de titanio tratado con poliéteralúmina y un fotoestabilizador de amina impedida. Se utiliza piritiona de zinc como agente antifúngico. Este documento enseña que, sin la presencia del estabilizador de amina impedida, el agente antifúngico (piritiona de zinc, conocida de otro modo como (2-piridiltio-1-óxido) de zinc) se deteriora cuando se somete a la luz ultravioleta, resultando en una mayor tendencia del sellante al amarilleo y a una pérdida de brillo en la superficie, ambas cosas debidas al derrame del agente antifúngico del sellante. Se dice que la presencia del estabilizador de amina impedida en el sellante impide la descomposición del fungicida.

Descripción de la Invención

10

15

20

25

30

Un objeto de la presente invención consiste en eliminar los inconvenientes del estado de la técnica anterior. Un objeto más específico de la invención consiste en inhibir o reducir la decoloración de las composiciones de diorganopolisiloxano bajo almacenamientos a largo plazo mediante la utilización de medios que son baratos e independientes del origen de la decoloración.

Los inventores han descubierto que la decoloración de las composiciones de diorganopolisiloxano puede inhibirse o reducirse mediante la adición a estas composiciones de una mezcla de una o varias sales metálicas no ferrosas de (2-piridiltio-1-óxido) y una fuente de hierro (II), denominados en adelante iones ferrosos.

Forma de realización de la Invención

15

25

30

35

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de diorganopolisiloxano que comprende una fuente de iones ferrosos y del 0,0001 al 0,05% en peso de una sal de metales no ferrosos de bis(2-piridiltio-1-óxido).

La fuente de iones ferrosos y la sal de metales no ferrosos de bis (2-piridiltio-1-óxido) se proporcionan para su utilización como agente inhibidor o reductor de la decoloración.

Se puede incorporar en la composición cualquier fuente adecuada de iones ferrosos. El concepto "fuente ferrosa apropiada" se refiere a una fuente de iones ferrosos que, en presencia de una sal de metales no ferrosos de bis (2-piridiltio-1-óxido) se intercambiará con los iones metálicos no ferrosos para formar una sal ferrosa de (2-piridiltio-1-óxido) *in situ*. Dicha fuente de iones ferrosos puede comprender óxido de hierro (II), sulfuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), fluoruro de hierro (II), granate de hierro o un compuesto de hierro (II) similar. Una fuente particularmente preferente de iones ferrosos es el óxido de hierro (II). La fuente de iones ferrosos puede comprender asimismo otros óxidos de hierro, por ejemplo Fe₂O₃ y/o Fe₃O₄ u otros compuestos de hierro que puedan reducirse *in situ*, resultando así en una fuente de iones ferrosos.

La fuente de iones ferrosos mencionada anteriormente se puede añadir a la composición de diorganopolisiloxano como un componente separado o como una impureza contenida en otro componente. Por ejemplo, en caso de que la composición de diorganopolisiloxano comprenda una carga inorgánica, tal como carbonato de calcio, la fuente de iones ferrosos puede estar presente en la composición en forma de impureza de la carga inorgánica de carbonato de calcio. No existen limitaciones especiales con respecto a la cantidad en la que el compuesto ferroso puede estar presente en la composición diorganopolisiloxano, pero, en general, el contenido en compuesto ferroso debe ser superior a 10 ppm, preferentemente superior a 20 ppm, incluso superior a 50 ppm del peso total de composición, y especialmente superior a 100 ppm. La carga que contiene un compuesto ferroso puede comprender, por ejemplo, un carbonato de calcio cuyo origen está en una piedra caliza natural, conteniendo del 0,1 al 0,4% en peso de óxido de hierro (II) como impureza inherente.

Se puede utilizar en la presente invención cualquier sal adecuada de metales no ferrosos de bis(2-piridiltio-1-óxido). Una sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido) adecuada para los propósitos de la presente invención puede ser aquella representada por la fórmula siguiente:

5

15

20

(en la que M es un metal distinto del hierro); M puede comprender por ejemplo zinc, cobre o un metal no ferroso similar. Con el fin de prevenir la coloración no deseada durante la formación de la composición con diorganopolisiloxano debida al color inherente a esta sal metálica, se recomienda utilizar una sal de zinc blanca de bis(2-piridiltio-1-óxido).

En presencia de los iones ferrosos, bajo el efecto de una reacción de intercambio de iones metálicos, la sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido) se convierte directamente en una sal ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) (piritiona de hierro). Debido a que la sal ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) tiene un color azulado, la decoloración de la composición de diorganopolisiloxano, es decir el amarilleo, se neutraliza, y así es posible inhibir o reducir la decoloración de la composición de diorganopolisiloxano.

Cuando la composición de diorganopolisiloxano contiene una fuente de iones ferrosos, la cantidad de sal ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) producida aumentará progresivamente. Esto se debe a que los iones ferrosos se van extrayendo gradualmente de la fuente de iones ferrosos mencionada anteriormente, por ejemplo óxido de hierro (II). Por tanto, mientras el efecto de amarilleo en la composición de diorganopolisiloxano se intensificaría

normalmente con el tiempo, en la composición de la presente invención, la decoloración por amarilleo se neutraliza o compensa por el incremento progresivo de la cantidad de sal ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) formada, que inhibe o reduce el grado de decoloración de la composición mencionada anteriormente durante un período de tiempo prolongado.

Se debe apreciar que la composición de la presente invención no elimina químicamente la fuente de decoloración de la composición diorganopolisiloxano, es decir que el proceso que normalmente provoca la decoloración por amarilleo seguirá teniendo lugar a medida que pase el tiempo. Sin embargo, la composición de la presente invención inhibe o reduce visualmente la decoloración aparente de la composición mediante el efecto colorante complementario causado por la generación de la sal ferrosa de bis(2piridiltio-1-óxido) en el interior de la composición. Así, la invención posibilita la inhibición o reducción de la decoloración de las composiciones diorganopolisiloxano durante el almacenamiento a largo plazo sin tener en cuenta las fuentes que pueden provocar la decoloración con el transcurso del tiempo.

Se recomienda utilizar la sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido) en una cantidad del 0,0001 al 0,05% en peso, preferentemente del 0,0005 al 0,02% en peso, particularmente del 0,001 al 0,01% en peso y especialmente del 0,002 al 0,005% en peso con respecto al peso total de la composición de diorganopolisiloxano. Si se utilizara la sal de metal no ferroso mencionada anteriormente en una cantidad inferior al 0,0001% en peso, resultaría difícil obtener un efecto inhibidor de la decoloración suficiente. Si, por otra parte, la sal mencionada anteriormente se utiliza en una cantidad que sobrepasa el 0,05% en peso, el cuerpo endurecido obtenido a partir de la composición de diorganopolisiloxano con una cantidad relativamente importante de sal ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido), y especialmente la parte interna de este cuerpo, se volvería azul.

La sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido) mencionada anteriormente puede añadirse a la composición de diorganopolisiloxano directamente o puede añadirse en forma de mezcla con el diorganopolisiloxano y la sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido).

30

35

Ejemplos prácticos descritos en la 9-87611 de Kokai muestran que, a concentraciones por encima de cierto valor, se puede utilizar la sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido) en composiciones de diorganopolisiloxano como agente

anticorrosivo. Sin embargo, los inventores han descubierto que, a diferencia de la enseñanza de la técnica anterior, con la introducción de concentraciones muy pequeñas de sales no ferrosas de bis(2-piridiltio-1-óxido), por ejemplo inferiores al 0,05% en peso, la composición resulta en una pérdida aparente sustancial de sus propiedades anticorrosivas. La presente invención posibilita la utilización de la sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido), que se añade en cantidades muy pequeñas, como agente para inhibir o reducir la decoloración de composiciones de diorganopolisiloxano de acuerdo con la presente invención y no como agente anticorrosivo.

Se puede utilizar en la presente invención cualquier ingrediente estándar adecuado, es decir éste puede ser cualquier composición del tipo mencionado anteriormente que esté sujeto a decoloración con el transcurso del tiempo. Por ejemplo, puede ser una composición de diorganopolisiloxano endurecible por desalcoholización, por desoximación, por desamidación, o por un tipo de reacción de condensación similar, a temperatura ambiente. La composición de diorganopolisiloxano de tipo endurecible a temperatura ambiente por desalcoholización es especialmente preferente, ya que no produce olor y no provoca la corrosión de los metales.

Típicamente, la composición comprenderá un polímero de organopolisiloxano adecuado y un sistema de endurecimiento apropiado (por ejemplo un catalizador y, cuando sea apropiado, un agente reticulante) y opcionalmente una carga adecuada.

A modo de ejemplo, una composición de diorganopolisiloxano endurecible a temperatura ambiente por desalcoholización de la presente invención puede comprender los siguientes componentes (A) a (D):

(A) una base de diorganopolisiloxano;

10

15

20

25

- (B) una carga inorgánica, preferentemente polvo de carbonato de calcio que contiene óxido de hierro como impureza;
- (C) un alcoxisilano o un producto parcialmente hidrolizado del mismo; y
- 30 (D) un catalizador de endurecimiento.

Se requiere que el principal constituyente (A-1) del componente (A) tenga grupos hidroxilo o grupos hidrolizables en ambos terminales moleculares.

No existen limitaciones especiales con respecto a los grupos hidrolizables mencionados anteriormente y pueden comprender grupos alcoxi, alcoxisililo, grupos alcoxi sustituidos con alcoxi, grupos cetoxima, grupos aciloxi, aminoxi o similares. Los grupos alcoxi o alcoxisililo son preferentes. Ejemplos de grupos alcoxi son grupos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, t-butoxi o grupos alcoxi similares de 1-4 átomos de carbono. Los grupos alcoxisililo pueden estar representados por la siguiente fórmula general:

$$\left(R^{1}O\right)$$

donde cada R¹, igual o diferente, se puede seleccionar de entre un grupo alquilo o un grupo alquilo sustituido con alcoxi; cada R², igual o diferente, se puede seleccionar de entre un grupo hidrocarburo monovalente, un grupo hidrocarburo halogenado y un grupo cianoalcoxi; "a" es 0, 1 ó 2; e Y es oxígeno, un grupo hidrocarburo divalente o un grupo representado por la siguiente fórmula general:

10

15 (en la que R^2 es tal como se ha definido anteriormente y Z es un grupo hidrocarburo divalente).

Por tanto, el constituyente (A-1) puede ser representado por la siguiente fórmula general:

$$\left(\begin{array}{c}R^{2}_{a}\\HO\right)_{3\cdot a}^{R^{2}_{a}} + \left(\begin{array}{c}R^{3}\\I\\Si-O\\R^{3}\end{array}\right)_{n}^{R^{3}} + \left(\begin{array}{c}R^{2}_{a}\\I\\Si-Y-Si-OH\\R^{3}\end{array}\right)_{3\cdot a}^{R^{2}_{a}}$$

20 (en la que R², "a" e Y son como se han definido anteriormente; cada R³ es igual o diferente y se puede seleccionar de entre un grupo hidrocarburo monovalente, grupo hidrocarburo halogenado y un grupo cianoalcoxi; n es un número entero que proporciona una viscosidad, a 25°C, en el rango de 20 a 1.000.000 mPa·s).

El constituyente (A-1) puede estar representado alternativamente por la siguiente fórmula general:

$$\left(R^{1}O \right)_{3\cdot a}^{R^{2}a} Si - Y \left(\begin{array}{c} R^{3} \\ 1 \\ Si - O \\ R^{3} \end{array} \right)_{n}^{R^{3}} \begin{array}{c} R^{2}a \\ 1 \\ Si - Y - Si - (OR^{1})_{3\cdot a} \end{array}$$

(en la que R¹, R², R³, "a", n e Y son tal como se han definido anteriormente).

5

15

25

Se conocen métodos para la preparación de los diorganopolisiloxanos mencionados anteriormente. Por ejemplo, son adecuados los siguientes métodos: un método basado en una reacción de adición entre un diorganopolisiloxano terminado en un grupo hidrosililo y un alqueniltrialcoxisilano o un alquenilalquildialcoxisilano; un método basado en una reacción de adición entre un diorganopolisiloxano con ambos terminales moleculares terminados en grupos alquenilsililo y trialcoxisilano o un alqueniltrialcoxisilano o un alquildialcoxisilano; y un método basado en una reacción de desalcoholización y condensación entre un diorganopolisiloxano con ambos terminales moleculares terminados por hidroxisililo y un tetraalcoxisilano o alquiltrialcoxisilano.

Adicionalmente al constituyente (A-1), el componente (A) puede comprender un constituyente (A-2) en forma de un diorganopolisiloxano que tiene un hidroxilo o un grupo hidrolizable en solamente uno de los terminales moleculares y/o un constituyente (A-3) que comprende un diorganopolisiloxano que no tiene hidroxilo o un grupo terminal hidrolizable. La utilización de los constituyentes (A-2) y/o (A-3) junto con (A-1) mejora las propiedades adhesivas de la base de diorganopolisiloxano (A) y/o permite ajustar las propiedades del cuerpo endurecido mediante la disminución apropiada del módulo de elasticidad. Preferentemente, la viscosidad del diorganopolisiloxano del componente (A) a 25°C se encuentra en el rango de 20 a 1.000.000 mPa·s, preferentemente en el rango de 1.000 a 100.000 mPa·s.

El constituyente (A-2) puede estar representado, por ejemplo, por la siguiente fórmula general:

$$(HO)_{3\cdot a} \xrightarrow{R^{2}_{a}} Y \xrightarrow{R^{3}_{a}} Y \xrightarrow{R^{3$$

(en la que R^2 , R^3 , "a", n e Y son tal como se han definido anteriormente; R^4 designa un grupo alquilo o alquenilo).

El constituyente (A-2) puede estar representado alternativamente, por ejemplo, por la siguiente fórmula general:

$$\left(R^{1}O\right)_{3\cdot a} \stackrel{R^{2}}{\text{Si}} Y \stackrel{R^{3}}{\leftarrow} Y \stackrel{R^{3}}{\stackrel{|}{\leftarrow}} Y \stackrel{R^{3}}{\rightarrow} Y \stackrel{R^{3}}{\stackrel{|}{\leftarrow}} Y \stackrel{R^{3}}{\rightarrow} R^{4}$$

(en la que R¹, R², R³, R⁴, "a", n e Y son tal como se han definido anteriormente).

10

15

20

25

Se conocen métodos para fabricar diorganosiloxanos del tipo definido como constituyente (A-2). Por ejemplo, se pueden preparar por medio de los siguientes métodos: llevar a cabo una reacción de adición entre un diorganopolisiloxano que tiene un grupo monoalcoxisililo en uno de los terminales moleculares y un grupo hidrosililo en el otro terminal molecular y un alqueniltrialcoxisilano o alquenilalquildialcoxisilano; llevar a cabo una reacción de adición entre un diorganopolisiloxano que tiene un grupo monoalcoxisililo en uno de los terminales moleculares y un grupo vinilsililo en el otro terminal molecular y un trialcoxisilano o alquildialcoxisilano; o llevar a cabo una reacción de desalcoholización y condensación entre un diorganopolisiloxano que tiene un grupo monoalcoxisililo en uno de los terminales moleculares y un grupo silanol en el otro terminal molecular y un tetraalcoxisilano o alquiltrialcoxisilano.

Los diorganopolisiloxanos que son adecuados para el método mencionado anteriormente y que tienen un terminal molecular terminado por un grupo monoalcoxisililo y otro con un grupo hidrosililo, un grupo vinilsililo o un grupo silanol se pueden producir, por ejemplo, sometiendo un hexaalquilciclotrisiloxano a una polimerización por apertura de anillo mediante un dialquilalcoxisiloxi-litio como iniciador de polimerización y neutralizando después el producto con un dialquilclorosilano, un alquenildialquilclorosilano o un ácido carboxílico, respectivamente.

El constituyente (A-3) puede ser tal como el representado, por ejemplo, por la siguiente fórmula general:

(en la que R³, R⁴, "a", n e Y son como se han definido anteriormente).

5

10

15

20

25

Dicho diorganopolisiloxano puede comprender, por ejemplo, un diorganopolisiloxano conocido que tiene ambos terminales moleculares terminados por grupos trialquilsililo.

En todas las fórmulas anteriores, los grupos alquilo pueden estar representados por grupos metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo o t-butilo o grupos alquilo similares de 1 a 4 átomos de carbono, así como por grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o grupos cicloalquilo similares de 3 a 8 átomos de carbono. Los grupos alquilo sustituidos con alcoxi pueden estar representados por grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituidos con uno o varios grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo grupos metoxialquilo y/o etoxialquilo, tales como grupos metoxietilo, etoxietilo, metoxipropilo, metoxibutilo.

Además de los grupos alquilo mencionados anteriormente de 1 a 4 átomos de carbono y los grupos cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono, los grupos hidrocarburo monovalentes pueden estar representados, por ejemplo, por grupos vinilo, grupos alilo y grupos alquenilo similares de 2 a 6, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono; grupos fenilo, grupos tolilo, grupos naftilo o grupos arilo similares; grupos bencilo, grupos feniletilo, grupos fenilpropilo o grupos aralquilo similares. Los grupos hidrocarburo halogenados pueden estar representados por grupos clorometilo, trifluoropropilo, cloropropilo o grupos haloalquilo similares de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cianoalquilo pueden ser grupos β -cianoetilo, grupos γ -cianopropilo o grupos alquilo ciano-sustituidos similares de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburo divalentes pueden ser grupos alquileno sustituidos o no sustituidos de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo grupos metileno, propileno o butileno.

Los grupos alquenilo pueden estar representados por grupos vinilo, alilo, hexenilo o grupos alquenilo similares de 2 a 6 y preferentemente 2 a 4 átomos de carbono.

En caso de que, además del constituyente (A-1), el componente (A) contenga también el constituyente (A-2) y/o el constituyente (A-3), el constituyente (A-1) preferentemente está presente en una cantidad del 20 al 95% en peso, particularmente del 30 al 90% en peso y especialmente del 40 al 80% en peso con respecto al peso total de componente (A).

Si el componente (A) contiene el constituyente (A-2), el constituyente (A-2) debe añadirse en una cantidad inferior al 80% en peso, preferentemente en el rango del 0,5 al 40% en peso y especialmente en el rango del 1,0 al 20% en peso con respecto al peso total de componente (A). Si la composición contiene el constituyente (A-3), el constituyente (A-3) debe añadirse en una cantidad inferior al 80% en peso, preferentemente en el rango del 0,1 al 40% en peso y especialmente en el rango del 0,5 al 15% en peso con respecto al peso total de componente (A).

Cualquier material de carga de refuerzo y/o de no-refuerzo adecuado comprende uno o varios de entre sílice ahumada o precipitada tratada o notratada finamente dividida; carbonato de calcio precipitado o triturado, carbonato de zinc precipitado o triturado; arcillas tales como caolín finamente dividido; polvo de cuarzo; hidróxido de aluminio; silicato de zirconio; tierra diatomea; wollastonita; pirofilita; y óxidos metálicos tales como dióxido de titanio ahumado o precipitado, óxido de cerio, óxido de magnesio en polvo, óxido de zinc y óxido de hierro. Éstos pueden incluir también fibra de vidrio; talco, aluminita; sulfato de calcio (anhidrita); veso; sulfato de calcio; carbonato de magnesio; hidróxido de magnesio (brucita); grafito; barita, una forma de sulfato de bario; carbonato de cobre, por ejemplo malaquita; carbonato de níquel, por ejemplo zaraquita; carbonato de bario, por ejemplo whiterita; carbonato de estroncio, por ejemplo estroncianita, o una carga inorgánica similar. De forma especialmente preferente, la carga es un carbonato de calcio precipitado o triturado que contiene óxido de hierro (II) en cantidades muy pequeñas en forma de una impureza natural o como constituyente expresamente añadido.

El carbonato de calcio precipitado adecuado para su utilización como componente (B) se obtiene normalmente mediante deshidratación y posterior secado de un lodo de carbonato de calcio obtenido por el tratamiento de una piedra caliza de alta densidad con dióxido de carbono. Se recomienda que el

carbonato de calcio mencionado anteriormente tenga un área superficial específica BET superior a 5 m²/g y preferentemente superior a 10 m²/g. Para facilitar la dispersión en el componente (A) y para obtener características mejoradas de la viscosidad, se recomienda utilizar carbonato de calcio tratado superficialmente con un ácido graso o con un ácido de colofonia. El polvo de calcio precipitado es un producto comercial que se puede obtener, por ejemplo, de Shiroishi Industries, Ltd, producto comercial conocido como Hakuenka CC, o de Maruo Calcium Co., Ltd., bajo la marca comercial Calfine 200.

Habitualmente se obtiene el carbonato de calcio triturado adecuado para su utilización como componente (B) por trituración de piedra caliza blanca y sometiendo el producto triturado a una clasificación. Se recomienda que el carbonato de calcio triturado mencionado anteriormente tenga un área superficial específica BET superior a 8 m²/g y preferentemente superior a 10 m²/g. Para facilitar la dispersión en el componente (A) y para obtener características mejoradas de viscosidad, se recomienda utilizar carbonato de calcio tratado superficialmente con un ácido graso o un ácido de colofonia. Se recomienda también que la absorción de aceite (según JIS K5101) se encuentre en el rango de 15 a 40 ml/100 g. El carbonato de calcio triturado es un producto comercial y producido por Toyo Fine Chemical Co., Ltd., bajo la marca comercial "Whiton P-30" y por Maruo Calcium Co., Ltd., bajo la marca comercial "Nanox #30".

10

20

35

Se requiere que el componente (B) se utilice en una cantidad de 1 a 300 partes en peso, preferentemente de 5 a 200 partes en peso y especialmente de 10 a 150 partes en peso por cada 100 partes en peso de componente (A). Si se utiliza en una cantidad inferior a 1 parte en peso, se reducirá la resistencia mecánica de la composición y se deteriorarán las condiciones de manipulación debido a la disminución de viscosidad. Si, por otra parte, la cantidad añadida de componente (B) sobrepasa 300 partes en peso, surgirá problemas debidos a una viscosidad extremadamente alta. En caso de que se utilicen conjuntamente carbonato de calcio precipitado y carbonato de calcio triturado, la relación en peso entre el carbonato de calcio precipitado y el carbonato de calcio triturado debe oscilar en el rango de 1,00:1,00 a 1,00:0,01, preferentemente de 1,00:0,70 a 1,00:0,05 y en especial en el rango de 1,00:0,40 a 1,00:0,03.

No existen limitaciones especiales con respecto al silano hidrolizable o a un producto de su hidrolización parcial que constituye el componente (C),

siempre que este componente esté representado por la siguiente fórmula general:

(en la que cada R⁵ es igual o diferente y es un grupo hidrocarburo monovalente, 5 por ejemplo un grupo alquilo tal como un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo o t-butilo, o un grupo alquenilo tal como un grupo vinilo, alilo o un grupo alquenilo similar; X puede designar un grupo hidrolizable tal como un grupo alcoxi, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, un grupo alquilo sustituido con alcoxi tal como un grupo metoxietilo, etoxietilo, metoxipropilo, metoxibutilo; un grupo alqueniloxi tal como un grupo isopropenoxi, 1-etil-2metilviniloxi; un grupo cetoxima tal como un grupo dimetilcetoxima o metil etil cetoxima; o un grupo aciloxi tal como un grupo acetoxi, propionoxi, butiloiloxi, benzoiloxi; un grupo amina tal como un grupo dimetilaminoxi, dietilamina; un grupo aminoxi tal como un grupo dimetilaminoxi, dietilaminoxi; un grupo amida tal como un grupo N-metilacetoamida, N-etilacetoamida, N-metilbenzoamida; y b es un número entero de 0 a 2). Se recomienda que b sea igual a 0 ó 1. Si b es 2, es decir cuando se añade un silano hidrolizable difuncional, la composición obtenida es adecuada entonces para aplicaciones que exigen que, después del endurecimiento, sea posible reducir el módulo de elasticidad al de un agente adhesivo.

Ejemplos de los silanos o productos de su hidrolización parcial mencionados anteriormente son los siguientes compuestos: metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano. metiltrietoxisilano, butiltrimetoxisilano, butiltrietoxisilano. viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metiltrimetoxietoxisilano o un alcoxisilano trifuncional similar; tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano o un alcoxisilano tetrafuncional similar; metiltris(metoxietoxi)silano, metiltripropenoxisilano. metiltriacetoxisilano. viniltriacetoxisilano, metiltri(butanoxima)silano, viniltri(butanoxima)silano, feniltri(butanoxima)silano, propiltri(butanoxima)silano, tetra(butanoxima)silano, 3,3,3-trifluoropropil(butanoxima)silano, 3-cloropropil(butanoxima)silano, tri(propanoxima)silano, metiltri(pentanoxima)silano, metiltri(isopentanoxima)silano, vinil(ciclopentanoxima)silano y metiltri(ciclohexanoxima)silano.

20

35

Los silanos o productos de su hidrolización parcial mencionados anteriormente que constituyen el componente (C) se pueden utilizar individualmente o en una mezcla de dos o más. Se recomienda utilizar el componente (C) en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, preferentemente de 21 a 25 partes en peso por cada 100 partes en peso de componente (A). Si la cantidad añadida de componente (C) es demasiado pequeña, puede que la composición no esté suficientemente endurecida y puede sufrir un aumento de espesor y su conversión en gel durante el almacenamiento. Si, por otra parte, el componente (C) se utiliza en exceso, se retrasará el endurecimiento y se incrementará el coste de producción.

Ejemplos de componente (D) a utilizar como catalizador de endurecimiento pueden ser los compuestos siguientes: tetraisopropoxititanato, tetra-t-butoxititanato, titanio-di(isopropoxi)bis(etilacetoacetato), titaniodi(isopropoxi)bis(acetilacetonato) o un compuesto organo-titanio similar: bis(acetilacetonato) de dibutilestaño, octilato de estaño o un compuesto de estaño orgánico similar; dioctilato de plomo o una sal metálica similar de un ácido dicarboxílico; tetraacetilacetonato de zirconio o un compuesto organozirconio similar; triacetilacetonato de aluminio o un compuesto organo-aluminio similar; hidroxilamina, tributilamina o una amina similar. El compuesto especialmente preferente es un compuesto organo-titanio. Los catalizadores de endurecimiento mencionados anteriormente deben añadirse en una cantidad de 0,001 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 5 partes en peso por cada 100 partes en peso de componente (A). Si el catalizador de endurecimiento se utiliza en una cantidad más pequeña que el límite inferior recomendado, el endurecimiento se atrasará significativamente. Si, por otra parte, este catalizador se utiliza en una cantidad excesiva, la composición perderá estabilidad durante el almacenamiento o el producto obtenido mediante el endurecimiento de la composición perderá elasticidad.

Para mejorar las propiedades adhesivas, además de los componentes principales, la composición puede contener también un promotor de adherencia basado en silano, tal como un organotrialcoxisilano que contiene amina, un organotrialcoxisilano que contiene epoxi, un organotrialcoxisilano que contiene mercapto o similares. Estos promotores de adherencia basados en silano se pueden utilizar individualmente o en una mezcla de dos o más. Si es necesario, se puede utilizar una mezcla de reacción de amina orgánica u organotrialcoxisilano que contiene amina y organotrialcoxisilano que contiene epoxi. De entre ellos, el efecto de mayor mejora de la adherencia se obtiene con la utilización del promotor de adherencia basado en silano que contiene amina.

25

30

35

Aparte de los principales componentes, la composición de la presente invención se puede combinar con los diversos aditivos habitualmente añadidos a

las composiciones conocidas de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente, siempre que la introducción de estos aditivos no afecte negativamente a las propiedades de inhibición o reducción de la decoloración de la composición de acuerdo con la presente invención. Estos incluyen, cuando convenga, uno o varios disolventes orgánicos, agentes anticorrosivos, retardantes de llama, aditivos termorresistentes, modificadores tixotrópicos, aditivos mejoradores de adherencia, aceleradores de endurecimiento y pigmentos.

La presente composición de la invención se puede preparar fácilmente, por ejemplo mezclando uniformemente los componentes ((A)-(D)) mencionados anteriormente, si es necesario con los aditivos apropiados, bajo condiciones exentas de humedad. La composición de la invención puede ser del tipo denominado de un paquete o del tipo de dos paquetes, pero el primero es más apropiado desde el punto de vista de la manejabilidad. Si la composición es del tipo de un paquete, se almacena en un cartucho sellado herméticamente o en un recipiente similar, se retira del recipiente y se expone al aire atmosférico directamente antes de su utilización. Cuando la composición diorganopolisiloxano del tipo de un paquete de la presente invención se expone al aire, se endurece bajo el efecto de la humedad contenida en el aire y se convierte en una goma de silicona con propiedades elásticas.

La composición puede comprender una composición de organopolisiloxano endurecible mediante una reacción de condensación. Un ejemplo específico de esta composición mencionada anteriormente es el siguiente: (A-1) del 20 al 100% en peso de un diorganopolisiloxano terminado en ambos terminales moleculares por hidroxilo o por grupos hidrolizables; (A-2) del 0 al 80% en peso de un diorganopolisiloxano terminado en un terminal molecular por hidroxilo o grupos hidrolizables; (A-3) del 0 al 80% en peso de un diorganopolisiloxano que no tiene en ambos terminales hidroxilo o grupos hidrolizables; (B) de 1 a 300 partes en peso de un carbonato de calcio en polvo conteniendo óxido de hierro; (C) de 0,5 a 30 partes en peso de un silano hidrolizable o de un producto parcialmente hidrolizado del mismo; y (D) de 0,001 a 10 partes en peso de un catalizador de endurecimiento.

20

30

35

La invención es eficaz en lo facilita la inhibición o reducción de la decoloración de compuestos de diorganopolisiloxano durante un largo período de tiempo y con medios relativamente baratos.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un método para inhibir o reducir la decoloración de una composición de

diorganopolisiloxano que comprende las etapas de introducir los siguientes componentes, en cualquier orden o simultáneamente:

- i) una fuente de iones ferrosos;
- ii) del 0,0001 al 0,05% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una sal de metal no ferrosos de bis(2-piridiltio-1-óxido).

Por ejemplo, el método puede proporcionar una composición en dos partes que comprende una primera parte incluyendo un polímero de diorganopolisiloxano y una sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) y una segunda parte que comprende un polímero de diorganopolisiloxano y una fuente de iones ferrosos, mezclándose dicha primera parte con dicha segunda parte.

Tras la mezcla, la composición se endurece y su decoloración/amarilleo es inhibido por el intercambio iónico entre la fuente de iones ferrosos y la sal de metales no ferrosos de bis(2-piridiltio-1-óxido), que resulta en la formación progresiva de una cantidad creciente de bis(2-piridiltio-1-óxido) ferroso dentro de la matriz endurecida de la composición.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un agente inhibidor o reductor de la decoloración para una composición de diorganopolisiloxano que comprende el producto de reacción de una sal de metales no ferrosos de bis(2-piridiltio-1-óxido) y una fuente de iones ferrosos.

20

25

30

5

10

15

Ejemplos

La presente invención se describe ahora de forma más detallada con referencia a ejemplos prácticos y comparativos.

En los ejemplos prácticos y comparativos expuestos a continuación, las características de viscosidad y color se midieron por los métodos descritos más abajo.

Procedimiento de Medida de la Viscosidad

Se midió la viscosidad con un viscosímetro (Reómetro R-500) de TA Instruments Japan Co., Ltd. Tras la aplicación de presión durante 1 minuto a una

velocidad de corte de 20/s, se midió la viscosidad a una velocidad de corte de 100/s, geometría de 20 cm y un ángulo de 2º [ángulo del cono].

Proceso de Determinación del Color

Se midió el color con un espectrocolorímetro de Minolta Camera Co., Ltd., (Modelo Nº CM2002). Se utilizó el eje L* para definir el brillo, se utilizó el eje a* para definir la dirección del rojo/verde y se utilizó el eje b* para definir la dirección del amarillo/azul. El eje L* se encuentra en el rango de 0 (negro) a 100 (blanco). La dirección positiva en el eje a* corresponde al rojo; la dirección negativa en el eje a* corresponde al verde; la dirección positiva en el eje b* corresponde al amarillo; la dirección negativa en el eje b* corresponde al azul. La diferencia de color se calculó mediante las fórmulas siguientes:

$$\Delta b = b^{*}(2) - b^{*}(1)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^{2} + (\Delta a)^{2} + (\Delta b)^{2}}$$

$$\Delta L = L^{*}(2) - L^{*}(1)$$

$$\Delta a = a^{*}(2) - a^{*}(1)$$

a*(1), b*(1), y L*(1): se midió el color de un trozo de prueba preparado a partir de una composición de goma de silicona de endurecimiento a temperatura ambiente que había sido envejecido durante 7 días a 25°C, HR del 50%.

a*(2), b*(2), y L*(2): se midió el color de un trozo de prueba preparado a partir de una composición de goma de silicona de endurecimiento a temperatura ambiente que había sido envejecido durante 18 semanas a 40°C, HR del 95%.

20

5

Preparación de una Lámina Endurecida

Se colocó una composición de silicona endurecible a temperatura ambiente en una hoja de Teflón® y se repartió uniformemente hasta tener un espesor de 2 mm. Se conservó el producto durante 7 días a 25°C y a una humedad relativa (HR) del 50%, después de lo cual se obtuvo una lámina endurecida. Se utilizó la superficie expuesta a la atmósfera como "cara superior" y se utilizó la superficie en contacto con la hoja de Teflón® como "cara inferior".

Ejemplo Práctico 1

65 partes en peso de dimetilpolisiloxano de α,ω-di(trietoxisililetileno) con una viscosidad de 60.000 mPa·s (representado por la fórmula 1 más abajo) y 35 partes en peso de α,ω-dimetildimetilpolisiloxano con una viscosidad de 100 5 mPa·s (representado por la fórmula 2 más abajo) se combinaron con 100 partes en peso de carbonato de calcio precipitado que contenía un 0,16% en peso de óxido de hierro y cuya superficie había sido tratada con ácidos grasos hasta un área superficial específica BET de 18 m²/g, 25 partes en peso de carbonato de calcio triturado que contenía un 0,19% en peso de óxido de hierro cuya superficie había sido tratada con ácidos grasos hasta un área superficial específica BET de 5,8, un agente reticulante en forma de 2,8 partes en peso de metiltrimetoxisilano y 2,8 partes en peso de isobutiltrimetoxisilano, 2,5 partes en peso de un catalizador de endurecimiento en forma de titanio-di(isopropoxi)bis-(etilacetoacetato) y 1,0 parte en peso de un promotor de adherencia en forma de una mezcla de reacción de y-aminopropil-trimetoxisilano y y-glicidoxipropiltrimetoxisilano (tras la mezcla del y-aminopropiltrimetoxisilano y el yglicidoxipropil-trimetoxisilano en una relación molar de 1:2, se mantuvo la mezcla intacta durante cuatro semanas a temperatura ambiente y bajo una humedad del 50%). Se mezclaron entonces uniformemente los componentes bajo condiciones de sellado hermético de la humedad atmosférica.

Fórmula 1

15

20

25

$$(EtO)_3Si-CH_2CH_2 \begin{tabular}{c|c} Me \\ | \\ SiO \\ | \\ Me \\ \hline \end{tabular} Me \\ | \\ Si-CH_2CH_2-Si(OEt)_3 \\ | \\ | \\ Me \\ \hline \end{tabular}$$

(donde Me designa un grupo metilo y Et designa un grupo etilo; n es un número entero que proporciona una viscosidad a 25°C dentro del rango de 20 a 1.000.000 mPa·s).

Fórmula 2

(donde Me designa un grupo metilo y n es un número entero que proporciona una viscosidad a 25°C dentro del rango de 20 a 1.000.000 mPa·s).

Se combinó 0,001 partes en peso de la composición mezclada y se mezcló uniformemente con 10 partes en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) representada por la Fórmula 3 a continuación y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s se agitaron uniformemente bajo condiciones de sellado hermético contra la humedad atmosférica. Como resultado, se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente. El contenido de la composición obtenida se muestra en la Tabla 1.

Fórmula 3

15

La composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se cargó en un cartucho de polietileno sellado de manera fiable que se mantuvo durante 7 días en una estufa a 25°C y una HR del 50%, y después en una estufa durante 18 semanas a 40°C y una HR del 95%. Durante los períodos de conservación de 7 días y 18 semanas, se utilizó la composición para fabricar láminas endurecidas y las superficies superior e inferior de las láminas endurecidas se utilizaron para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo Práctico 2

Se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente mediante el mismo método que en el Ejemplo Práctico 1, a excepción de que la composición mezclada se combinó y se mezcló uniformemente con 0,02 partes en peso de una mezcla compuesta por 10 partes en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s. El contenido de la composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se mantuvo durante 7 días y durante 18 semanas en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1 y luego se utilizaron las superficies superior e inferior de la lámina endurecida para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

15 Ejemplo Práctico 3

Se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente mediante el mismo método que en el Ejemplo Práctico 1, a excepción de que la composición mezclada se combinó y se mezcló uniformemente con 0,05 partes en peso de una mezcla compuesta por 10 partes en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s. El contenido de la composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se muestra en la Tabla 1. La composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se mantuvo durante 7 días y durante 18 semanas en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1, y luego se utilizaron las superficies superior e inferior de la lámina endurecida para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

30

35

Ejemplo Práctico 4

Se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente mediante el mismo método que en el Ejemplo Práctico 1, a excepción de que la composición mezclada se combinó y se mezcló uniformemente con 0,08 partes en peso de una mezcla compuesta por 10 partes

en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s. El contenido de la composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida 5 se muestra en la Tabla 1. La composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se mantuvo durante 7 días y durante 18 semanas en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1, y luego se utilizaron las superficies superior e inferior de la lámina endurecida para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo Práctico 5

10

Se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente mediante el mismo método que en el Ejemplo Práctico 1, a excepción de que la composición mezclada se combinó y se mezcló uniformemente con 0,12 partes en peso de una mezcla compuesta por 10 partes en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s. El contenido de la composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se muestra en la Tabla 1. La composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se mantuvo durante 7 días y durante 18 semanas en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1, y luego se utilizaron las superficies superior e inferior de la lámina endurecida para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo Práctico 6

30

35

Se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente mediante el mismo método que en el Ejemplo Práctico 1, a excepción de que la composición mezclada se combinó y se mezcló uniformemente con 1,17 partes en peso de una mezcla compuesta por 10 partes en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s. El contenido de la composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se muestra en la Tabla 1. La composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se mantuvo durante 7 días y durante 18 semanas en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1, y luego se utilizaron las superficies superior e inferior de la lámina endurecida para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo Comparativo 1

10

Se preparó una composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente mediante el mismo método que en el Ejemplo Práctico 1, a excepción de que la composición mezclada no se combinó y se mezcló con la mezcla compuesta por 10 partes en peso de sal de zinc de (2-piridiltio-1-óxido) (Zinc Pyrithion) y 90 partes en peso de un polidimetilsiloxano con terminales moleculares terminados en grupos trimetilsiloxi y con una viscosidad de 3.000 mPa·s. El contenido de la composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se muestra en la Tabla 1. La composición de goma de silicona endurecible a temperatura ambiente obtenida se mantuvo durante 7 días y durante 18 semanas en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1, y luego se utilizaron las superficies superior e inferior de la lámina endurecida para medir las características de color y la diferencia de color. Los resultados de las medidas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1

		Ejemplos Prácticos					
	1	2	3	4	5	6	1
α,ω-di(trietoxisililetileno) dimetilpolisiloxano; visc. 60.000 mPa·s	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,0 0
α,ω-dimetildimetil- polisiloxano; visc.100 mPa·s	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,0 0
Carbonato de calcio precipitado	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100, 0

Carbonato de calcio	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,0
triturado		_0,00					0
Metiltrimetoxisilano	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
Isobutiltrimetoxisilano	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
Titanio-di(isopropoxi)-	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
bis(etilacetoacetato)	2,30	2,30	2,50	2,50	2,50	2,30	2,30
γ-aminopropiltrimetoxi-	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
silano	0,33	0,33	0,55	0,55	0,55	0,33	0,33
γ-glicidoxipropiltrimetoxi-	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
silano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Polidimetilsiloxano							
terminado en trimetilsiloxi	0,0009	0,018	0,045	0,073	0,108	1,053	-
(visc. 3.000 mPa·s)							
ZPT	0,0001	0,002	0,005	0,007	0,012	0,117	-
Conc. ZPT (ppm) en peso	5	10	20	30	50	100	0
de la composición total	J	10	20	30	30	100	U

(partes en peso)

ZPT es Zinc Pyrithion (sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido))

Tabla 2 Superficie de la Cara Superior de la Lámina

Período Inicial (a los 7 días a 25°C y HR del 50%)							
	Cantidad Añadida de ZPT	L*	a*	b*			
Ejemplo Práctico 1	5 ppm	92,46	-0,56	2,97			
Ejemplo Práctico 2	10 ppm	92,42	-0,51	2,97			
Ejemplo Práctico 3	20 ppm	94,62	-0,27	3,27			
Ejemplo Práctico 4	30 ppm	94,48	-0,32	3,26			
Ejemplo Práctico 5	50 ppm	92,35	-0,43	2,66			
Ejemplo Práctico 6	500 ppm	92,98	-0,40	1,88			
Ejemplo Comp. 1	0 ppm	95,18	-0,58	2,59			

Conservación en un recipiente en forma de cartucho (18 semanas a 40°C y							
HR del 90%)							
	Cantidad Añadida	L*	a*	b*	Δb	ΔΕ	
	de ZPT						
Ejemplo Práctico 1	5 ppm	94,01	-0,88	6,56	3,59	3,92	

Ejemplo Práctico 2	10 ppm	94,13	-0,87	6,20	3,24	3,68
Ejemplo Práctico 3	20 ppm	94,54	-0,70	4,36	1,09	1,17
Ejemplo Práctico 4	30 ppm	94,24	-0,61	4,31	1,05	1,12
Ejemplo Práctico 5	50 ppm	94,56	-0,69	3,63	0,98	2,42
Ejemplo Práctico 6	500 ppm	94,34	-0,71	3,08	1,20	1,83
Ejemplo Comp. 1	0 ppm	93,90	-1,01	6,73	4,14	4,24

ZPT es Zinc Pyrithion (sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido))

Tabla 3 Superficie de la Cara Inferior de la Lámina

Período Inicial (a los 7 días a 25°C y HR del 50%)							
Cantidad Añadida de ZPT L* a* b*							
Ejemplo Práctico 1	5 ppm	94,05	-0,49	2,96			
Ejemplo Práctico 2	10 ppm	94,33	-0,49	2,90			
Ejemplo Práctico 3	20 ppm	93,87	0,17	2,38			
Ejemplo Práctico 4	30 ppm	93,51	0,23	2,05			
Ejemplo Práctico 5	50 ppm	94,69	-0,41	2,67			
Ejemplo Práctico 6	500 ppm	91,53	0,10	-0,70			
Ejemplo Comp. 1	0 ppm	95,18	-0,53	2,39			

Conservación en un recipiente en forma de cartucho (18 semanas a 40°C y								
HR del 90%)								
	Cantidad Añadida L* a* b* Δb							
	de ZPT							
Ejemplo Práctico 1	5 ppm	93,60	-0,96	6,20	3,24	3,30		
Ejemplo Práctico 2	10 ppm	93,88	-0,91	5,81	2,90	2,97		
Ejemplo Práctico 3	20 ppm	94,54	-0,21	3,44	1,06	1,31		
Ejemplo Práctico 4	30 ppm	94,53	-0,01	3,32	1,27	1,53		
Ejemplo Práctico 5	50 ppm	94,16	-0,44	2,90	0,24	0,59		
Ejemplo Práctico 6	500 ppm	94,05	-0,42	2,59	3,29	4,18		
Ejemplo Comp. 1	0 ppm	93,97	-0,92	6,58	4,19	4,37		

⁵ ZPT es Zinc Pyrithion (sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido))

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de diorganopolisiloxano que comprende una fuente de iones ferrosos y del 0,0001 al 0,05% en peso de una sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido).
- 5 **2.** Composición según la reivindicación 1, que comprende una composición de diorganopolisiloxano endurecible mediante una reacción de condensación.
 - 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, que comprende una carga inorgánica.
- **4.** Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la fuente de iones ferrosos está presente en dicha carga inorgánica.
 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha fuente de iones ferrosos es óxido de hierro (II).
- **6.** Composición según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 ó 5, caracterizada porque dicha carga inorgánica es un carbonato de calcio en polvo que contiene óxido de hierro.
 - 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- 20 (A) 100 partes en peso de una base de diorganopolisiloxano que contiene los siguientes componentes:

- (A-1) del 20 al 100% en peso de un diorganopolisiloxano terminado en ambos terminales moleculares por hidroxilo o grupos hidrolizables:
- (A-2) del 0 al 80% en peso de un diorganopolisiloxano terminado en un terminal molecular por hidroxilo o grupos hidrolizables;
- (A-3) del 0 al 80% en peso de un diorganopolisiloxano que no tiene hidroxilo o grupos hidrolizables en ambos terminales moleculares;

- (B) de 1 a 300 partes en peso de un carbonato de calcio en polvo que contiene óxido de hierro;
- (C) de 0,5 a 30 partes en peso de un silano hidrolizable o de un producto parcialmente hidrolizado del mismo; y
- 5 (D) de 0,001 a 10 partes en peso de un catalizador de endurecimiento.
 - **8.** Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque dicho catalizador de endurecimiento es un compuesto organo-titanio.
 - **9.** Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha sal de metal no ferroso de bis(2-piridiltio-1-óxido) es sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido).
 - **10.** Método para inhibir o reducir la decoloración de una composición de diorganopolisiloxano que comprende las etapas de mezclar dicha composición con los siguientes componentes en cualquier orden:
 - i) una fuente de iones ferrosos; y

10

- ii) del 0,0001 al 0,05% en peso del peso total de la composición de una sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) del peso total de la composición.
 - **11.** Método para inhibir o reducir la decoloración según la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de iones ferrosos es óxido de hierro (II).
- Método para inhibir o reducir la decoloración según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la fuente de iones ferrosos está presente en la composición de diorganopolisiloxano en forma de una impureza en una carga inorgánica.
- 13. Método para inhibir o reducir la decoloración según cualquiera de las reivindicaciones 10, 11 y 12, caracterizado porque la sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) es sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido).
 - 14. Método para inhibir o reducir la decoloración según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque se proporciona una composición en dos partes que comprende una primera parte que incluye un polímero de diorganopolisiloxano y una sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) y una segunda parte que comprende un polímero de

diorganopolisiloxano y una fuente de iones ferrosos y dicha primera parte se mezcla con dicha segunda parte.

- **15.** Agente inhibidor o reductor de la decoloración de una composición de diorganopolisiloxano que comprende el producto de reacción de:
- i) una fuente de iones ferrosos; y

- ii) del 0,0001 al 0,05% en peso del peso total de la composición de diorganopolisiloxano en la que se debe introducir una sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido).
- **16.** Agente inhibidor o reductor de la decoloración según la reivindicación 15, caracterizado porque dicha fuente de iones ferrosos es óxido de hierro (II).
 - **17.** Agente inhibidor o reductor de la decoloración según la reivindicación 15 ó 16, caracterizado porque dicha sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) es sal de zinc de bis(2-piridiltio-1-óxido).
- 15 **18.** Agente inhibidor o reductor de la decoloración según la reivindicación 15, 16 ó 17, caracterizado porque el producto de reacción es sal ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido).
- 19. Composición en dos partes que comprende una primera parte que incluye un polímero de diorganopolisiloxano y una sal no ferrosa de bis(2-piridiltio-1-óxido) y una segunda parte que comprende un polímero de diorganopolisiloxano y una fuente de iones ferrosos.
 - **20.** Composición en dos partes según la reivindicación 19, caracterizada porque la fuente de iones ferrosos comprende una impureza en una carga inorgánica.
- 25 **21.** Composición en dos partes según la reivindicación 20, caracterizada porque la carga inorgánica es carbonato de calcio.
 - 22. Utilización de un aditivo según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18 para inhibir o reducir la decoloración de una composición de diorganopolisiloxano.