

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 903**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2014 PCT/JP2014/064355**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14189153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2014 E 14729740 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2999740**

54 Título: **Composición de caucho de silicona resistente al calor**

30 Prioridad:

23.05.2013 JP 2013108996

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

21.01.2021

73 Titular/es:

**DOW TORAY CO., LTD. (100.0%)
2-24, Higashishinagawa 2-chome, Shinagawa-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**HASEGAWA, CHIICHIRO;
ISHIGAMI, NAOYA y
IRIE, MASAKAZU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 802 903 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho de silicona resistente al calor

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho de silicona que forma un caucho de silicona resistente al calor que se puede usar adecuadamente en un entorno de alta temperatura.

Antecedentes

10 Los productos de caucho de silicona se usan en diversos entornos de alta temperatura debido a su excelente resistencia al calor. En los últimos años, los productos de caucho de silicona se usan en hornos microondas, dentro de calderas de calefacción, compartimientos de motores de automóviles y similares, en los que se requiere una alta resistencia al calor en entornos de temperatura más alta, como en una temperatura que exceda de 200 °C, por ejemplo. A la luz de tales circunstancias, para mejorar más la resistencia al calor del caucho de silicona, se sabe ampliamente combinar una pequeña cantidad de óxido de titanio, óxido de cerio, hidróxido de cerio o negro de humo como material resistente al calor.

15 Por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente japonesa no examinada n.º H11-158382A se describe una composición de caucho de silicona que contiene polvo fino de óxido de titanio de tipo anatasa, que se usa como material de sellado o de empaque para varios envases de alimentos que deben tener una alta resistencia al calor.

20 En la Solicitud de Patente Japonesa n.º JPH01108258A se hace referencia a una composición de caucho de silicona retardante del fuego con menos generación de formaldehído, comprendiendo la composición un peróxido o caucho de silicona curable por adición, retardante del fuego que contiene platino y opcionalmente óxidos metálicos, incluidos óxidos tanto de hierro como de titanio, y un agente de acoplamiento de silano.

25 Además, en la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada n.º 2003-331653A se describe una composición de caucho de silicona que contiene una solución sólida de óxido de hierro y óxido de titanio. Sin embargo, esta composición de caucho de silicona es para un cono de tensión de caucho usado en cables. Por lo tanto, solo se menciona expresamente el hecho de que la composición de caucho de silicona se caracteriza por tener buena resistencia a la intemperie y esta composición de caucho de silicona no está diseñada para aplicaciones para las que se requiera alta resistencia al calor. Además, en la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada (traducción de la Solicitud de Patente Internacional PCT) n.º H09-502299A también se describe una composición de caucho de silicona que contiene óxido de hierro y óxido de titanio; sin embargo, esta composición también es para usarla como aislante, solo se menciona expresamente el hecho de que la composición tiene una alta resistencia a la descarga disruptiva y resistencia al arco, y además esta composición no está diseñada para aplicaciones para las que se requiera alta resistencia al calor.

35 En el documento US4110300 se describe una composición de caucho de silicona autoextinguible curada por hidrosililación que comprende de 0,5 a 30 partes en peso de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ finamente pulverizado, de 0,5 a 20 partes en peso de dióxido de titanio o de 0,5 a 30 partes en peso de carbonato de metal finamente pulverizado (que no sean carbonatos de metales alcalinos). En el documento US2710289 se describe un medio para mejorar la resistencia al calor de los cauchos de silicona.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H11-158382A

40 Documento de patente 2: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2003-331653A

Documento de patente 3: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada (traducción de la Solicitud de Patente Internacional PCT) n.º H09-502299A

Resumen de la invención

Problema técnico

45 Los presentes autores descubrieron el hecho de que, cuando un producto curado de una composición de caucho de silicona que contiene un agente resistente al calor convencional se expone a una temperatura elevada, el caucho de silicona genera un gas que contiene una gran cantidad de formaldehído u organosiloxano de bajo peso molecular. Dado que estos pueden contaminar el medio ambiente circundante, y también dado que el formaldehído puede ser perjudicial para el cuerpo humano, la generación de formaldehído u organopolisiloxano de bajo peso molecular a partir del producto curado es un gran problema.

50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho de silicona resistente al

calor mediante la cual se pueda obtener un caucho de silicona para aplicaciones en las que se requiera resistencia al calor y que no tenga tales deméritos.

Solución al problema

5 Como resultado de una investigación diligente, los presentes autores descubrieron que el objeto anterior se podía lograr mediante la combinación de una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en una composición de caucho de silicona. Además, los presentes autores también descubrieron que se puede lograr una deformación permanente baja por compresión mediante un producto curado de una composición de caucho de silicona resistente al calor que contenga una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro.

10 Por lo tanto, la presente invención es un método para reducir el formaldehído o el organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de un producto curado de una composición de caucho de silicona resistente al calor al calentar el producto curado, comprendiendo el método combinar una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en la composición de caucho de silicona resistente al calor.

La superficie específica BET del óxido de titanio es preferiblemente mayor o igual que 10 m²/g.

15 El óxido de hierro es preferiblemente trióxido de dihierro, es decir, Fe₂O₃.

20 La composición de caucho de silicona resistente al calor puede ser de cualquier tipo de curado conocido por el público, como el tipo de curado con peróxido, el tipo de curado por hidrosililación (reacción de adición), el tipo de curado por reacción de condensación o el tipo de curado por radiación ultravioleta. La composición de caucho de silicona resistente al calor es preferiblemente del tipo de curado con peróxido o del tipo de curado por hidrosililación (reacción de adición).

Además, la presente invención también se refiere al uso de una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en una composición de caucho de silicona para reducir el formaldehído o el organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de un producto curado de la composición al calentar el producto curado.

25 Efectos ventajosos de la invención

30 El producto curado obtenido curando la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención genera un gas en el que el contenido de formaldehído o de organopolisiloxano de bajo peso molecular es bajo, incluso cuando se expone a altas temperaturas. Por lo tanto, la presente invención es adecuada para su uso como utensilio de cocina usado en condiciones de temperatura extremadamente alta, o alternativamente como adhesivo, sellado o similar en una parte de alta temperatura tal como una caldera de calefacción, un compartimento del motor de un automóvil o similar.

El producto curado de la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención tiene una alta capacidad de recuperación incluso después de compresión durante mucho tiempo debido a su baja deformación permanente por compresión.

35 Descripción detallada de la invención

El primer aspecto de la presente invención es un método para reducir el formaldehído o el organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de un producto curado de una composición de caucho de silicona resistente al calor al calentar el producto curado, comprendiendo el método combinar una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en la composición de caucho de silicona resistente al calor.

40 La «composición de caucho de silicona resistente al calor» de la presente invención significa una composición de caucho de silicona sin curar a partir de la cual se puede obtener por curado un caucho de silicona para un artículo altamente resistente al calor que se pueda usar en un ambiente de alta temperatura que sea más severo que lo habitual, como 200 °C o más, preferiblemente 250 °C o más, más preferiblemente 300 °C o más. Los ejemplos de aplicaciones en las que se requiere alta resistencia al calor incluyen un recipiente de cocción por calor, utensilios de cocina como un molde para hornear para repostería, un sellado o empaque para hornos microondas, hornos y similares, un sellado o empaque para calderas de calefacción, un sellado o empaque para motores de automóviles, aviones, barcos y similares.

50 El producto curado de la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención tiene la característica de que un gas generado a partir del mismo tiene un contenido bajo de formaldehído o de organopolisiloxano de bajo peso molecular incluso cuando se expone a condiciones severas como 300 °C o más. Además, el producto curado también tiene la característica de que la deformación permanente por compresión es baja.

La composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención puede ser cualquier tipo de curado conocido por el público, como el tipo de curado con peróxido, el tipo de curado por hidrosililación (reacción de adición), el tipo de curado por reacción de condensación o el tipo de curado por radiación ultravioleta.

En el caso del tipo de curado con peróxido, la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención contiene típicamente:

(A) caucho bruto de organopolisiloxano y

(B) peróxido orgánico.

5 El producto curado de la misma se puede obtener, por ejemplo, curando con calor la composición.

El componente (A) es un agente principal de esta composición, y es posible usar un compuesto denominado caucho bruto de organopolisiloxano como este agente principal. Este tipo de caucho bruto de organopolisiloxano tiene preferiblemente una viscosidad mayor o igual que 1 000 000 mPa·s y más preferiblemente mayor o igual que

10 5 000 000 mPa·s a 25 °C. Además, el comportamiento de este tipo de componente (A) es similar al del caucho bruto. El índice de plasticidad de Williams es preferiblemente mayor o igual que 50 y más preferiblemente es mayor o igual que 100. Además, el grado de polimerización es típicamente de 1000 a 20 000 y el peso molecular promedio en peso es típicamente mayor o igual que 20×10^4 .

El caucho bruto de organopolisiloxano se ejemplifica por un organopolisiloxano representado por la fórmula (1) de unidad promedio a continuación:

15
$$R^1SiO_{(4-a/2)} \quad (1)$$

(en la fórmula, R1 es un grupo hidrocarbonado monovalente y a es un número de 1,8 a 2,3).

El grupo hidrocarbonado monovalente es preferiblemente un grupo hidrocarbonado monovalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 30 carbonos. Ejemplos de los mismos incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 carbonos tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo y un grupo octilo; grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 carbonos tales como un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo; grupos alqueno que tienen de 2 a 30 carbonos tales como un grupo vinilo, un grupo alilo y un grupo butenilo; grupos arilo que tienen de 6 a 30 carbonos tales como un grupo fenilo y un grupo toliilo; grupos aralquilo que tienen de 7 a 30 carbonos tales como un grupo bencilo y un grupo fenetilo; y grupos en los que los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono de los grupos anteriores están sustituidos al menos parcialmente por un átomo de halógeno tal como flúor, o un grupo orgánico que tiene un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo glicidilo, un grupo acilo, un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo amino, un grupo amido, un grupo (met)acilo, un grupo hidroxilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato o similares (con la condición de que el número total de carbonos sea de 1 a 30). Es preferible un grupo alquilo lineal que tenga de 1 a 6 carbonos o un grupo fenilo y es más preferible un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo fenilo.

30 En una composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado con peróxido de la presente invención, el componente (A) es preferiblemente un caucho bruto de organopolisiloxano que contiene un grupo alqueno que tiene al menos dos grupos alqueno en una molécula. Esto se debe a que se obtienen buenas propiedades de curado y buenas propiedades físicas incluso cuando se usa como agente de curado un peróxido orgánico de tipo alquilo, tal como 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano o similar.

35 La estructura molecular del componente (A) puede ser cualquier estructura de cadena lineal o estructura de cadena lineal que contenga ramificación. Este componente puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de estos polímeros. Los ejemplos específicos de la unidad de siloxano que constituye este componente incluyen unidades de dimetilsiloxano, unidades de metilsiloxano, unidades de metilvinilsiloxano, unidades de metilfenilsiloxano y unidades de metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano. Los ejemplos de los grupos presentes en los extremos moleculares incluyen un grupo trimetilsiloxi, un grupo dimetilvinilsiloxi, un grupo metilvinilhidroxilsiloxi y un grupo dimetilhidroxilsiloxi. Los ejemplos de tales cauchos brutos de organopolisiloxano incluyen caucho bruto de metilvinilpolisiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos trimetilsiloxi, caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano y metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos trimetilsiloxi, caucho bruto de dimetilpolisiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxi, caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano y metilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxi, caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano y metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxi, caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano y metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilhidroxilsiloxi, caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano, metilvinilsiloxano y metilfenilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos metilvinilhidroxilsiloxi y caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano, metilvinilsiloxano y (3,3,3-trifluoropropil)metilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos metilvinilhidroxilsiloxi.

El componente (B) es un agente de curado y es posible usar un peróxido orgánico convencional conocido por el público que se sabe que se usa como agente de curado para una composición de caucho de silicona resistente al calor. Los ejemplos de dicho peróxido orgánico incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de dicumilo, peróxido de cumil-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, peróxido de di-t-butilo y peróxido de bis(para-metilbenzoilo). La cantidad combinada del peróxido orgánico es preferiblemente de 0,05 a 15 partes en masa y más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, en relación con 100 partes en masa del componente (A).

En el caso del tipo de curado por hidrosililación (reacción de adición), la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención contiene típicamente: (C) un organopolisiloxano que tiene al menos dos grupos alqueno en una molécula; (D) un organohidrogenopolisiloxano que tiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio en una molécula y (E) un catalizador de reacción de hidrosililación.

5 El organopolisiloxano del componente (C) es el componente principal de la composición de caucho de silicona resistente al calor y tiene al menos dos grupos alqueno unidos a silicio en una molécula. Los ejemplos del grupo alqueno incluyen un grupo vinilo, un grupo alilo y un grupo propeno. Los ejemplos de grupos orgánicos distintos del grupo alqueno incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo decilo y un grupo dodecilo; grupos arilo tales como un grupo fenilo y un grupo toliilo; grupos aralquilo tales como un grupo bencilo y un grupo β -feniletilo; y grupos alquilo sustituidos con halógeno tales como un grupo 3,3,3-trifluoropropilo y un grupo 3-cloropropilo. La estructura molecular del componente (C) puede ser cualquiera de tipo lineal, lineal ramificada, anular y de tipo red, y se pueden usar dos o más tipos de organohidrogenopolisiloxanos juntos. No se impone ninguna limitación particular sobre el peso molecular del componente (C) y se pueden usar organopolisiloxanos que van desde organopolisiloxanos de tipo líquido de baja viscosidad hasta organopolisiloxanos de tipo goma muy viscosos. Sin embargo, para producir un cuerpo elástico similar al caucho mediante curado, la viscosidad a 25 °C es preferiblemente mayor o igual que 100 mPa·s.

El organohidrogenopolisiloxano (D) es un agente de reticulación para la composición de caucho de silicona resistente al calor. En presencia del catalizador (E) de reacción de hidrosililación, el organohidrogenopolisiloxano (D) reticula o cura la composición de caucho de silicona resistente al calor mediante la reacción de adición del átomo de hidrógeno unido a silicio en el componente (D) con el grupo alqueno unido a silicona en el componente (C). El organohidrogenopolisiloxano del componente (D) tiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio en una molécula. Los ejemplos de grupos orgánicos distintos del átomo de hidrógeno unido a silicio incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo; grupos arilo tales como un grupo fenilo y un grupo toliilo; y grupos alquilo sustituidos tales como un grupo 3,3,3-trifluoropropilo y un grupo 3-cloropropilo. La estructura molecular del componente (D) puede ser cualquiera de tipo lineal, lineal ramificada, anular y en forma de red, y se pueden usar dos o más tipos de organohidrogenopolisiloxanos juntos.

Aunque no se impone ninguna limitación particular sobre el peso molecular del componente (D), este peso molecular es preferiblemente tal que la viscosidad a 25 °C es de 3 mPa·s a 10 000 mPa·s (3 cP a 10 000 cP). La cantidad combinada del componente (D) es una cantidad tal que la relación molar de los átomos de hidrógeno unidos a silicio en el componente (D) a los grupos alqueno unidos a silicio en el componente (C) es de (0,5:1) a (20:1) y preferiblemente de (1:1) a (3:1). Esto se debe a que, en relación con 1 mol de los grupos alqueno unidos a silicio en el componente (C), cuando el número de moles de los átomos de hidrógeno unidos a silicio en el componente (D) es menor que 0,5 la composición de caucho de silicona es incapaz de curar lo suficiente y cuando el número de moles de los átomos de hidrógeno unidos a silicio en el componente (D) es mayor que 20, puede producirse espuma en el producto curado.

El catalizador (E) de reacción de hidrosililación es un catalizador para curar una composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por hidrosililación (reacción de adición). Se puede usar un catalizador de reacción de hidrosililación convencionalmente conocido como catalizador de reacción de hidrosililación del componente (E). Los ejemplos del catalizador de reacción de hidrosililación incluyen ácido cloroplátinico; soluciones alcohólicas de ácido cloroplátinico; complejos de ácido cloroplátinico con olefinas, vinilsiloxanos o compuestos de acetileno; negro de platino; catalizadores de tipo platino tales como catalizadores que soportan platino sobre una superficie sólida; catalizadores de tipo paladio tales como tetrakis(trifenilfosfina)paladio; y catalizadores de tipo rodio tales como clorotris(trifenilfosfina)rodio. Entre tales catalizadores, se prefieren los catalizadores de tipo platino. La cantidad combinada del componente (E) con respecto a un millón de partes en masa del total del componente (C) y el componente (D) es preferiblemente de 0,1 a 500 partes en masa en términos de la base del elemento metálico del catalizador. Esto se debe a que el curado no avanza lo suficiente si esta cantidad combinada es menor que 0,1 partes en masa y esto también se debe a que existe la preocupación de que no sería rentable si esta cantidad combinada excede de 500 partes en masa.

La composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por hidrosililación (reacción de adición) también puede contener un retardador de curado para ajustar la velocidad de curado y el intervalo de tiempo en que es trabajable la composición de caucho de silicona resistente al calor. Los ejemplos del retardador de curado incluyen derivados alcohólicos que tienen un triple enlace carbono-carbono, tales como 3-metil-1-butin-3-ol, 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, fenilbutinol y 1-etinil-1-ciclohexanol; compuestos con dobles y triples enlaces tales como 3-metil-3-penten-1-ino y 3,5-dimetil-3-hexen-1-ino; siloxanos de bajo peso molecular que contienen grupos alqueno tales como tetrametiltetravinilciclotetrasiloxano y tetrametiltetrahexenilciclotetrasiloxano; y silanos que contienen alqueno tales como metil-tris(3-metil-1-butin-3-oxi)silano y vinil-tris(3-metil-1-butin-3-oxi)silano.

La cantidad combinada del retardador de curado se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con el método de utilización de la composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por hidrosililación (reacción de adición), el método de moldeo, o similares. Generalmente, la cantidad combinada del retardador de curado con respecto a la masa total de la composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por hidrosililación (reacción de adición) es del 0,001 % al 5 % en masa.

En el caso del tipo de curado por reacción de condensación, la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención comprende, por ejemplo: (F) un diorganopolisiloxano que es líquido a temperatura normal y tiene extremos moleculares taponados con grupos silanol o grupos hidrolizables unidos a silicio, o un condensado de organosilano parcialmente hidrolizado que tiene un grupo hidrolizable unido a silicio; (G) un agente de reticulación de tipo organosiloxano o un agente de reticulación de tipo organosilano que tiene una cantidad suficiente de grupos hidrolizables unidos a silicio para reticular el componente (F); y (H) una cantidad requerida de un catalizador de promoción de reacción de condensación. El producto curado del mismo se puede obtener, por ejemplo, curando la composición a temperatura ambiente.

Los ejemplos del grupo hidrolizable unido a silicio en el componente (F) incluyen grupos cetoximo [también referidos como grupos «cetoximino», que son grupos representados por la fórmula general: $-O-N=CR^2R^3$ (en la fórmula, R^2 y R^3 son los mismos grupos alquilo o diferentes y se prefiere un grupo alquilo que tenga de 1 a 6 carbonos)] tal como un grupo dimetilcetoximo y un grupo metiletilcetoximo; grupos alcoxi tales como un grupo metoxi y un grupo etoxi; grupos aciloxi tales como un grupo acetoxi; grupos alquilamino tales como un grupo N-butilamino y un grupo N, N-dietilamino; grupos acilamido tales como un grupo N-metilacetamido; grupos N, N-dialquilaminooxi tales como un grupo N, N-dietilaminooxi; y grupos alqueniloxi tales como un grupo propenoxi. Entre estos, se prefieren grupos alcoxi y grupos cetoximo.

Los ejemplos específicos del componente (F) incluyen dimetilpolisiloxanos taponados en ambos extremos moleculares con un grupo silanol, con un grupo metoxi unido a silicio, o con un grupo etoxi unido a silicio; metilalquilpolisiloxanos; copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano; metil(3,3,3-trifluoropropil)polisiloxano; condensados de alcoxisilanos parcialmente hidrolizados; o similar. Desde la perspectiva de la economía y las propiedades del producto curado, se prefiere el uso de dimetilpolisiloxano o un condensado de alcoxisilano parcialmente hidrolizado. Además, los ejemplos del grupo terminal del dimetilpolisiloxano taponado con un grupo metoxi unido a silicio o con un grupo etoxi unido a silicio incluyen un grupo metildimetoxisiloxi, un grupo metildietoxisiloxi, un grupo trimetoxisiloxi, un grupo trietoxisiloxi, un grupo metildimetoxisililetil(dimetil)siloxi, un grupo trimetoxisililetil(dimetil)siloxi, o similares.

El componente (F) puede usarse como una combinación de dos o más tipos de condensado parcialmente hidrolizado de organosilano o diorganopolisiloxano. Por ejemplo, se cita una mezcla que comprende: (F-1) un dimetilpolisiloxano taponado en ambos extremos moleculares por grupos silanol y que tiene una viscosidad a 25 °C de 20 mPa·s a 100 mPa·s, y (F-2) un dimetilpolisiloxano taponado en ambos extremos moleculares por grupos silanol y con una viscosidad a 25 °C de 1000 mPa·s a 5000 mPa·s. Aquí, la relación de combinación del componente (F-1) al componente (F-2) es preferiblemente de 1:99 a 10:90, en términos de relación en masa.

El componente (G), que es un agente de reticulación para el componente (F), contiene al menos dos, y preferiblemente tres o cuatro, grupos hidrolizables unidos a silicio. Típicamente, este componente es un organosilano representado por la fórmula general: R^4ySiX_{4-y} (en la fórmula, R^4 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 10 carbonos; X es un grupo hidrolizable unido a silicio; e y es 0 o 1) o un oligómero de organosiloxano que es un condensado parcialmente hidrolizado del organosilano. Las definiciones y los ejemplos del grupo hidrocarbonado monovalente son como se enumeraron anteriormente. Los ejemplos del grupo hidrolizable unido a silicio incluyen grupos cetoximo [también referidos como grupos «cetoximino», que son grupos representados por la fórmula general: $-O-N=CR^5R^6$ (en la fórmula, R^5 y R^6 son grupos alquilo iguales o diferentes, y se prefiere un grupo alquilo que tenga de 1 a 6 carbonos)] tal como un grupo dimetilcetoximo y un grupo metiletilcetoximo; grupos alcoxi tales como un grupo metoxi y un grupo etoxi; grupos aciloxi tales como un grupo acetoxi; grupos alquilamino tales como un grupo N-butilamino y un grupo N, N-dietilamino; grupos acilamido tales como un grupo N-metilacetamido; grupos N, N-dialquilaminooxi tales como un grupo N, N-dietilaminooxi; y grupos alqueniloxi tales como un grupo propenoxi. Entre estos, se prefieren grupos alcoxi y grupos cetoximo.

Los ejemplos del componente (G) incluyen: tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, ortosilicato de n-propilo, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, tetrasulfuro de bis-[3-(triethoxisilil)-propilo], disulfuro de bis-[3-(triethoxisilil)-propilo], monosulfuro de metacrilato de triethoxisililpropilo, tetrakis(metiletilcetoximo)silano, metil-tris(metiletilcetoximo)silano, vinil-tris(metiletilcetoximo)silano, metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, metiltriisopropenoxisilano, tetraisopropenoxisilano y metil-tri-(N, N-dietilamino) silano.

La cantidad combinada del componente (G) es una cantidad suficiente para curar el componente (F). Si la composición de caucho de silicona resistente al calor es una composición de caucho de silicona resistente al calor de un solo líquido, la cantidad combinada del componente (G) es una cantidad tal que el almacenamiento a largo plazo es posible si la composición de caucho de silicona resistente al calor está protegida de la humedad, y para que el curado sea posible a temperatura normal en contacto con la humedad. Esta cantidad combinada del componente (G) es normalmente del 2 % al 30 % en masa. Específicamente, la cantidad combinada del componente (G) por 100 partes en masa del componente (F), por ejemplo, es de 5 a 100 partes en masa, y se prefiere una cantidad combinada de 8 a 40 partes en masa desde la perspectiva de la capacidad de curado.

Cualquier catalizador de promoción de reacción de condensación conocido convencionalmente puede usarse como el componente (H). Los ejemplos específicos del componente (H) incluyen compuestos orgánicos de estaño tales como diacetato de dibutilestaño, dioctato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, dilaurato de

5 dioctilestaño, dimaleato de dioctilestaño y octilato de estaño; compuestos orgánicos de titanato tales como titanato de tetra(i-propilo), titanato de tetra(n-butilo), dibutoxibis(acetilacetato)titanio, titanato de isopropiltriisosteato, titanato de isopropiltris(dioctilpirofosfato) y titanato de bis(dioctilpirofosfato)oxiacetato; compuestos orgánicos de circonio tales como zirconato de tetrabutilo, tetrakis(acetilacetato)zirconio, zirconato de tetraisobutilo, butoxitris-(acetilacetato)zirconio y naftenato de circonio; compuestos orgánicos de aluminio tales como tris(etilacetoacetato)aluminio y tris(acetilacetato)aluminio; sales metálicas de ácidos orgánicos tales como naftenato de zinc, naftenato de cobalto y octilato de cobalto; y catalizadores de tipo amina tales como dietanolamina y trietanolamina. Además, se puede usar un compuesto orgánico de estaño o un compuesto orgánico de titanato en una composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por reacción de condensación del tipo de desalcoholización, y se puede usar un compuesto orgánico de titanato en una composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por reacción de condensación del tipo deoxima.

La cantidad combinada del componente (H) es una cantidad suficiente para promover la reacción de condensación entre el componente (F) y el componente (G). Por ejemplo, la cantidad combinada del componente (H) es del 0,1 % al 15 % en masa, y preferiblemente es del 1 % al 8 % en masa.

15 En el caso del tipo de curado por radiación ultravioleta, la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención contiene, por ejemplo, un organopolisiloxano de tipo curado por reacción de hidrosililación y un fotoiniciador; polisiloxano funcional acrílico y un fotoiniciador; u organopolisiloxano con función epoxi y un catalizador de tipo generador de cationes. El producto curado del mismo puede obtenerse, por ejemplo, irradiando la composición con luz ultravioleta.

20 El fotoiniciador puede ser un compuesto convencionalmente conocido que genera un radical libre debido a la irradiación por radiación ultravioleta. El fotoiniciador puede seleccionarse apropiadamente de peróxidos orgánicos, compuestos de carbonilo, compuestos orgánicos de azufre, azocompuestos y similares. Además, el catalizador de tipo generador de cationes es una sal de onio conocida. Específicamente, la sal de onio se puede seleccionar apropiadamente de sales de triarilsulfonio, sales de triariliodonio, hexafluoroantimoniato de bis(dodecilfenilo) y similares.

El óxido de titanio usado en la presente invención se refiere a dióxido de titanio. El óxido de titanio tiene tres tipos de formas cristalinas, a saber, tipo anatasa (anatasa), tipo rutilo (rutilo) y tipo brookita (brookita). Entre estos, los óxidos de titanio de tipo anatasa y rutilo se usan a escala industrial, y los óxidos de titanio de tipo anatasa y rutilo se pueden usar también en la presente invención.

30 Los óxidos de titanio también tienen varias superficies específicas. La superficie específica se puede determinar a partir de la cantidad adsorbida medida mediante la adsorción de una molécula, que tiene un área de adsorción ocupada que se conoce de antemano, sobre una superficie de la partícula de óxido de titanio a una temperatura de nitrógeno líquido. En particular, la superficie específica generalmente se determina mediante un método BET que usa una adsorción física de un gas inerte a baja temperatura y baja humedad. La superficie específica BET del óxido de titanio usada en la presente invención es preferiblemente 10 m²/g o mayor, más preferiblemente 15 m²/g o mayor, y más preferiblemente 30 m²/g o mayor, mientras que la superficie específica BET es preferiblemente 500 m²/g o menor, más preferiblemente 300 m²/g o menor, y más preferiblemente 200 m²/g o menor.

40 La forma de las partículas del óxido de hierro usado en la presente invención no está particularmente limitada, y la forma de las partículas puede ser cualquiera de las formas: esférica, acicular, rómbica, forma de dado e irregular. Los ejemplos del óxido de hierro incluyen el trióxido de dihierro (óxido de hierro rojo) y el tetraóxido de trihierro (óxido de hierro negro). En particular, es preferible el trióxido de dihierro. También, el óxido de hierro puede ser óxido de hierro tratado en la superficie en el que la superficie se trata con un agente de tratamiento de superficies ejemplificado por un compuesto de organosilicio tal como organoalcoxisilano, organosilazano, silanol o un organopolisiloxano que contiene grupos alcoxis. El diámetro de partícula del mismo es preferiblemente 1 μm o menor, más preferiblemente 0,5 μm o menor, y más preferiblemente 0,1 μm o menor.

45 La composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención contiene una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa, preferiblemente contiene una cantidad mayor o igual que el 0,2 % en masa, y más preferiblemente contiene una cantidad mayor o igual que el 0,3 % en masa, tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro, mientras que la composición de caucho de silicona resistente al calor contiene preferiblemente una cantidad menor o igual que el 10 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro. En la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención, la relación de óxido de titanio a óxido de hierro no está particularmente limitada; sin embargo, la relación en masa es preferiblemente de 1:10 a 10:1.

50 Además, preferiblemente, cada una de las partículas de óxido de titanio y de óxido de hierro se premezclan con organopolisiloxano para obtener una mezcla maestra, y la mezcla maestra se mezcla con otros componentes. El organopolisiloxano usado para preparar esta mezcla maestra se ejemplifica con el mismo organopolisiloxano como se describió anteriormente. Además, cuando se prepara la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención, se mezcla preferiblemente más tarde una mezcla maestra de óxido de hierro.

Mientras el efecto de la presente invención no se vea afectado, se pueden combinar varios tipos de otros aditivos en

5 la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención, como se ejemplifica mediante cargas de refuerzo distintas de polvos finos de sílice tales como óxido de titanio pirolizado; cargas no reforzantes tales como cuarzo molido, sílice cristalina, tierra de diatomeas, amianto, aluminosilicatos, óxido de zinc y carbonato de calcio; y tales cargas que se han sometido a un tratamiento superficial usando un compuesto de organosilicio tal como organosilano y organopolisiloxano. Además, la composición de caucho de silicona resistente al calor puede contener, si es necesario, aditivos tales como pigmentos, retardantes de llama, agentes de liberación interna, plastificantes y aceites de silicona no funcionales.

10 La composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención se puede producir fácilmente mezclando homogéneamente una composición que contiene los componentes mencionados anteriormente y, si es necesario, varios aditivos usados en medios de amasado conocidos por el público, tales como un mezclador Ross, un molino de dos rodillos o una amasadora-mezcladora.

El producto curado de la composición de caucho de silicona resistente al calor descrito anteriormente está provisto de una alta resistencia al calor y genera menos formaldehído u organopolisiloxano de bajo peso molecular en un ambiente de alta temperatura, como en una temperatura mayor o igual que 300 °C.

15 Por lo tanto, el producto curado se puede usar adecuadamente para aplicaciones como aplicaciones donde se deben evitar los efectos de sustancias perjudiciales en el cuerpo humano, o aplicaciones donde se requiera un ambiente limpio.

20 Además, un aspecto adicional de la presente invención es el uso de una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en una composición de caucho de silicona para reducir la cantidad de formaldehído u organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de un producto curado de la composición al calentar el producto curado. Mediante este método, incluso cuando el producto curado se calienta a una temperatura alta, como una temperatura mayor o igual que 300 °C, se puede reducir la generación de formaldehído u organopolisiloxano de bajo peso molecular a partir del producto curado.

Aplicabilidad industrial

25 El caucho de silicona obtenido curando la composición de caucho de silicona resistente al calor de la presente invención tiene la característica de que la cantidad de formaldehído u organopolisiloxano de bajo peso molecular en un gas generado a partir del mismo es baja incluso cuando se expone a una temperatura extremadamente alta, como 300 °C o más. Por lo tanto, se puede controlar el fallo de contacto eléctrico debido al organopolisiloxano de bajo peso molecular, y el caucho de silicona puede ser adecuado como caucho de silicona que se puede usar cerca de un
30 contacto eléctrico. Dado que la generación de formaldehído también es baja, el caucho de silicona es adecuado como caucho de silicona con un bajo impacto en el medio ambiente. Específicamente, el caucho de silicona es adecuado para su uso como utensilios de cocina usados en condiciones de alta temperatura, o como adhesivo, sellado o empaque o similar en una parte de alta temperatura, como un horno, una caldera de calefacción, un compartimento del motor de un automóvil, o similar. Además, debido a que el caucho de silicona tiene una baja deformación
35 permanente por compresión, el caucho de silicona es particularmente adecuado para su uso como empaque, sellado y similares.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describe en detalle con referencia a ejemplos prácticos y ejemplos comparativos.

40 [Ejemplos prácticos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1 a 6: composición de caucho de silicona de tipo de curado con peróxido]

(Materias primas usadas para preparar las composiciones de caucho de silicona de tipo curado con peróxido de los ejemplos prácticos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6)

(1) Compuesto base de caucho de silicona

45 100 partes en masa de un caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano-metilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos vinildimetilsiloxi (contenido de grupos vinilo: el 0,097 % en masa; peso molecular promedio en peso: aproximadamente 700 000), 37 partes en masa de polvo fino de sílice de proceso seco (superficie específica BET: 300 mm²/g), y 12 partes en masa de oligómero de dimetilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos silanol (viscosidad cinética: 40 mm²/s, como plastificante) se cargaron en una amasadora-mezcladora, y la
50 mezcla se amasó uniformemente. Posteriormente, la mezcla se amasó durante 90 minutos a 175 °C para preparar el compuesto base de caucho de silicona.

(2) Agente de curado A

Se usó una mezcla de sílice y un aceite de silicona que contenía el 50 % en masa de 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano.

ES 2 802 903 T3

(3) Mezcla maestra de óxido de hierro

5 Se mezclaron 50 partes en masa de trióxido de dihierro (diámetro de partícula: 0,09 µm) y 50 partes en masa de un caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxano (grado de polimerización: 6000) y compuesto del 99,8 % en moles de unidades de dimetilsiloxano y el 0,13 % en moles de unidades de metilvinilsiloxano usando dos rodillos para preparar la mezcla maestra.

(4) Mezcla maestra de óxido de titanio A

10 Se mezclaron 46 partes en masa de óxido de titanio A (fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.; nombre comercial: P-25; superficie específica BET: 50 m²/g; cristal de tipo anatasa: el 80 %) y 54 partes en masa de un caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxano (grado de polimerización: 6000) y compuesto por el 99,8 % en moles de unidades dimetilsiloxano y el 0,13 % en moles de unidades metilvinilsiloxano usando dos rodillos para preparar la mezcla maestra.

(5) Mezcla maestra de óxido de titanio B

15 Se mezclaron 50 partes en masa de óxido de titanio B (fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.; nombre del producto: Tipaque R630; superficie específica BET: 15 m²/g; cristal de tipo anatasa: el 0 %) y 50 partes en masa de un caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxano (grado de polimerización: 6000) y compuesto por el 99,8 % en moles de unidades dimetilsiloxano y el 0,13 % en moles de unidades metilvinilsiloxano usando dos rodillos para preparar la mezcla maestra.

(6) Mezcla maestra de óxido de titanio C

20 La mezcla maestra de óxido de titanio C se preparó de la misma manera que la mezcla maestra de óxido de titanio B, excepto que se usó un óxido de titanio C (fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.; nombre del producto: Tipaque A-100; superficie específica BET: 11 m²/g; cristal de tipo anatasa: 100 %) en lugar de óxido de titanio B.

(7) Mezcla maestra de negro de humo

25 Se mezclaron 35 partes en masa de negro de acetileno (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K. K.; nombre comercial: Denka Black) y 65 partes en masa de un copolímero de caucho bruto de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxano (grado de polimerización: 6000) y compuesto del 99,8 % en moles de unidades dimetilsiloxano y el 0,13 % en moles de unidades metilvinilsiloxano usando dos rodillos para preparar la mezcla maestra.

(8) Mezcla maestra de óxido de cerio

30 Se mezclaron 43 partes en masa de polvo de óxido de cerio (fabricado por Nikki K. K.; nombre comercial: óxido de cerio altamente puro) y 57 partes en masa de un caucho bruto de copolímero de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos dimetilvinilsiloxano (grado de polimerización: 6000) y compuesto por el 99,8 % en moles de unidades dimetilsiloxano y el 0,13 % en moles de unidades metilvinilsiloxano usando dos rodillos para preparar la mezcla maestra.

35 (Preparación de probetas de los cauchos de silicona de los ejemplos prácticos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6)

(1) Preparación de probetas de los cauchos de silicona de los ejemplos prácticos 1 a 5

40 Se prepararon composiciones de caucho de silicona resistente al calor usando las proporciones de combinación descritas en la tabla 1 a continuación, mezclando uniformemente el compuesto base de caucho de silicona, el agente de curado A, y cualquiera de las mezclas maestras A a C que contenían óxido de titanio usando un molino de dos rodillos y luego mezclando la mezcla maestra que contenía óxido de hierro.

Aquí, el contenido fue mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro. Posteriormente, estas composiciones se vulcanizaron a presión durante 10 minutos a 170 °C, y luego se vulcanizaron en horno durante 4 horas a 200 °C. Se obtuvieron probetas con un espesor de 2 mm de los cauchos de silicona de los ejemplos prácticos 1 a 5.

45 (2) Preparación de una probeta de caucho de silicona del ejemplo comparativo 1

Se obtuvo una probeta del caucho de silicona del ejemplo comparativo 1 por el mismo método que en los ejemplos prácticos 1 a 5, excepto que no se usó ninguna mezcla maestra que contuviera óxido de hierro ni ninguna mezcla maestra que contuviera óxido de titanio.

(3) Preparación de una probeta del caucho de silicona del ejemplo comparativo 2

50 Se obtuvo una probeta del caucho de silicona del ejemplo comparativo 2 por el mismo método que en los ejemplos

prácticos 1 a 5, excepto que el contenido tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro fue del 0,05 % en masa.

(4) Preparación de probetas de los cauchos de silicona de los ejemplos comparativos 3 a 6

5 Las probetas de los cauchos de silicona de los ejemplos comparativos 3 a 6 se obtuvieron por el mismo método que en los ejemplos prácticos 1 a 5, excepto por el uso solamente de cualquier tipo de óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio y negro de humo en vez de la combinación de óxido de titanio y óxido de hierro.

(Método de evaluación y análisis de las probetas de los cauchos de silicona)

(1) Recogida de gas generado

10 El formaldehído soluble en agua se recogió colocando 1 g de cada una de las probetas de los cauchos de silicona en un horno tubular, calentando durante 1 hora a 300 °C y llevando el gas generado a un líquido absorbente (agua ultrapura). Se recogió siloxano de bajo peso molecular conduciendo adicionalmente el gas a un tubo de desorción de disolvente para absorber el siloxano de bajo peso molecular.

(2) Cuantificación de siloxano de bajo peso molecular

15 El absorbente en el tubo de desorción de disolvente se añadió a 2 ml de disulfuro de carbono, y se agitó durante 1 hora o más, luego se midió por cromatografía de gases. La cuantificación se realizó añadiendo 1 µl, 2 µl o 3 µl de cada uno de octametilciclotetrasiloxano (D4), decametilciclopentasiloxano (D5) o dodecametilciclohexasiloxano (D6) en 2 ml de disulfuro de carbono, realizando la medición en las mismas condiciones, y trazando una curva de calibrado.

(3) Cuantificación de formaldehído

A: Solución de acetilacetona

20 Se disolvieron 15 g de acetato de amonio usando aproximadamente 100 ml de agua ultrapura en un vaso de precipitados de 200 ml y la solución se transfirió a un matraz volumétrico de 200 ml. Posteriormente, se añadieron 0,2 ml de acetilacetona y 0,3 ml de ácido acético, y se añadió además agua ultrapura para formar una solución de 200 ml.

B: Solución de formaldehído para la curva de calibrado

25 Se colocaron 5 µl de solución madre estándar de formaldehído (1 mg /1 ml de metanol), 20 g de agua ultrapura y 5 ml de solución de acetilacetona en un vial de vidrio de 30 ml, y luego se calentaron durante 1 hora a 60 °C, y se usaron como muestra para la curva de calibrado.

C: Preparación de la muestra de medición

30 Se añadió agua ultrapura a 0,5 g de líquido absorbente en el que se recogió formaldehído para hacer una solución de 20 g y luego se añadieron 5 ml de solución de acetilacetona. Luego, la solución se calentó en un horno durante 1 hora a 60 °C y se usó como muestra de medición. Mientras tanto, se usó como muestra para ensayo en blanco una solución en la que se añadieron 5 ml de solución de acetilacetona a 20 g de agua ultrapura y se calentó durante 1 hora a 60 °C.

D: Medición de absorbancia

35 La corrección de la línea de base se realizó usando la muestra para ensayo en blanco y las absorbancias de las muestras para la curva de calibrado y las muestras de medición se midieron en el intervalo de 360 nm a 500 nm. Usando la curva de calibrado hecha a partir de valores medidos de la muestra en la que se añadió el estándar de formaldehído, se determinó el contenido de formaldehído.

(Resultados de la medición del contenido de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de los cauchos de silicona)

40 Las materias primas y las cantidades combinadas para las composiciones de caucho de silicona de los ejemplos prácticos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 y los contenidos de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular (D4, D5 y D6) en un gas generado con el tratamiento a 300 °C se muestran en la tabla 1 a continuación. En la tabla, la proporción de óxido de titanio y la proporción de óxido de hierro representan las proporciones contenidas en una probeta y la unidad está en porcentaje en masa. Por otro lado, el contenido de las materias primas, como el compuesto base de caucho de silicona, se encuentra en partes en masa.

45

[Tabla 1]

	Ejemplos prácticos					Ejemplos comparativos					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
Compuesto base de caucho de silicona (parte en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente de curado A (parte en masa)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Mezcla maestra de óxido de hierro (parte en masa)	1	2	0,5	1	1		0,1		2		
Mezcla maestra de óxido de titanio A (parte en masa)	1	2	0,5				0,1			2	
Mezcla maestra de óxido de titanio B (parte en masa)				1							
Mezcla maestra de óxido de titanio C (parte en masa)					1						
Mezcla maestra de negro de humo (parte en masa)											2
Mezcla maestra de óxido de cerio (parte en masa)								2			
Contenido de formaldehído (ppm)	226	216	402	358	286	15 197	9731	8148	376	632	421
Contenido D4 (ppm)	369	512	483	599	421	2210	909	1811	784	682	916
Contenido D5 (ppm)	84	154	115	137	98	483	182	387	197	163	235
Contenido D6 (ppm)	15	116	23	28	21	89	31	66	43	25	54
Contenido total de D4 a D6 (ppm)	468	782	621	764	540	2782	1122	2264	1024	870	1205
Proporción de óxido de hierro (% en masa)	0,49	0,96	0,25	0,49	0,49	0,00	0,05	0,00	0,97	0,00	0,00
Proporción de óxido de titanio (% en masa)	0,45	0,88	0,23	0,49	0,49	0,00	0,05	0,00	0,00	0,90	0,00

5 Al comparar los ejemplos prácticos 1 a 5 con los ejemplos comparativos 1 y 2 quedó claro que el gas generado a partir de los cauchos de silicona de los ejemplos prácticos 1 a 5 a 300 °C tenía un contenido significativamente menor de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular en comparación con el caso donde el caucho de silicona no contenía óxido de titanio ni óxido de hierro (ejemplo comparativo 1) o en el caso donde el caucho de silicona contenía solo el 0,05 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro (ejemplo comparativo 2).

10 Además, al comparar los ejemplos prácticos 1, 4 y 5 con los ejemplos comparativos 3 a 6, en los que el contenido de aditivos como el óxido de hierro era sustancialmente el mismo, quedó claro que el gas generado a partir de los cauchos de silicona de los ejemplos prácticos 1, 4 y 5 a 300 °C tenía un contenido significativamente menor de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular en comparación con el caso en el que se usó óxido de cerio, que es un agente resistente al calor conocido (ejemplo comparativo 3), con el caso en que solo se usó óxido de hierro (ejemplo comparativo 4), con el caso en que solo se usó óxido de titanio (ejemplo comparativo 5), o con el caso en que se usó negro de humo que es un agente resistente al calor conocido (ejemplo comparativo 6).

15

(Resultados de medición de la deformación permanente por compresión de los cauchos de silicona de los ejemplos prácticos 1 a 4)

5 La deformación permanente por compresión de los cauchos de silicona de la presente invención (ejemplos prácticos 1 a 4) se midió y se comparó con la del caso en que no había ni óxido de titanio ni óxido de hierro (ejemplo comparativo 1). Aquí, la medición de la deformación permanente por compresión se realizó de acuerdo con el método estipulado por JISK6262-1997, «Rubber, vulcanized or thermoplastic - determination of compression set», usando las siguientes condiciones de prueba: tasa de compresión: 25 %; temperatura de prueba: 180 °C y tiempo de prueba: 22 horas. Los resultados de la medición se muestran a continuación.

[Tabla 2]

	Ejemplos prácticos				Ejemplo comparativo
	1	2	3	4	1
Compuesto base de caucho de silicona (parte en masa)	100	100	100	100	100
Agente de curado A (parte en masa)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Mezcla maestra de óxido de hierro (parte en masa)	1	2	0,5	1	
Mezcla maestra de óxido de titanio A (parte en masa)	1	2	0,5		
Mezcla maestra de óxido de titanio B (parte en masa)				1	
Deformación permanente por compresión (%)	19	16	22	24	34

10 Las deformaciones permanentes por compresión de los cauchos de silicona de la presente invención (ejemplos prácticos 1 a 4) se redujeron significativamente en comparación con las del caso en que no había ni óxido de titanio ni óxido de hierro (ejemplo comparativo 1).

[Ejemplo práctico 6 y ejemplo comparativo 7: composición de caucho de silicona de tipo curado por hidrosililación]

15 (Materias primas usadas para preparar el caucho de silicona de tipo curado por hidrosililación)

Se usaron el compuesto base de caucho de silicona usado en los ejemplos prácticos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 y el siguiente catalizador de curado y similares.

(1) Catalizador de curado

20 Se usó una solución de 1,3-divinitetrametildisiloxano de un complejo de platino de 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (contenido de metal de platino = aproximadamente 4000 ppm).

(2) Retardador de curado

Se usó 1-etinil-1-ciclohexanol.

(3) Agente de curado B

25 Se usó un copolímero de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano taponado en ambos extremos moleculares con grupos trimetilsiloxi (viscosidad dinámica: 15 mm²/s; contenido de átomos de hidrógeno unidos a silicio: aproximadamente el 0,8 % en masa).

(Preparación de probetas de los cauchos de silicona del ejemplo práctico 6 y el ejemplo comparativo 7)

(1) Preparación de una probeta del caucho de silicona del ejemplo práctico 6

30 Se preparó una composición de caucho de silicona resistente al calor de tipo curado por hidrosililación usando la relación de combinación descrita en la tabla 3 a continuación, mezclando uniformemente el compuesto base de caucho de silicona, el catalizador de curado, el retardador de curado, el agente de curado B y la mezcla maestra que contenía óxido de titanio usando un molino de dos rodillos, y luego mezclando uniformemente la mezcla maestra que contenía óxido de hierro. La composición se vulcanizó a presión durante 10 minutos a 120 °C y luego se vulcanizó al horno durante 4 horas a 200 °C. Se obtuvo una probeta con un espesor de 2 mm del caucho de silicona del ejemplo práctico 6.

ES 2 802 903 T3

(2) Preparación de una probeta del caucho de silicona del ejemplo comparativo 7

Se obtuvo una probeta del caucho de silicona del ejemplo comparativo 7 por el mismo método que en el ejemplo práctico 6, excepto que no se usó ninguna mezcla maestra que contuviera óxido de hierro ni ninguna mezcla maestra que contuviera óxido de titanio.

5 (Resultados de la medición del contenido de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de los cauchos de silicona y la deformación permanente por compresión)

La medición se realizó por el mismo método que el de los ejemplos prácticos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6.

10 Las materias primas y las cantidades combinadas para las composiciones de caucho de silicona del ejemplo práctico 6 y el ejemplo comparativo 7, y los contenidos de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular (D4, D5 y D6) en un gas generado con el tratamiento a 300 °C, y las deformaciones permanentes por compresión se muestran en la tabla 3 a continuación. En la tabla, el contenido de las materias primas, como el compuesto base de caucho de silicona, se encuentra en partes en masa.

[Tabla 3]

	Ejemplo práctico	Ejemplo comparativo
	6	7
Compuesto base de caucho de silicona (parte en masa)	100	100
Catalizador de curado (parte en masa)	0,024	0,024
Retardador de curado (parte en masa)	0,025	0,025
Agente de curado B (parte en masa)	0,83	0,83
Mezcla maestra de óxido de hierro (parte en masa)	1	
Mezcla maestra de óxido de titanio A (parte en masa)	1	
Contenido de formaldehído (ppm)	223	11 525
Contenido D4 (ppm)	452	1289
Contenido D5 (ppm)	110	263
Contenido D6 (ppm)	24	56
Contenido total de D4 a D6 (ppm)	586	1608
Deformación permanente por compresión (%)	34	39

15 El caucho de silicona de la presente invención (ejemplo práctico 6) presentó no solo un contenido significativamente menor de formaldehído y organopolisiloxano de bajo peso molecular contenido en el gas generado a 300 °C, sino también una deformación permanente por compresión significativamente menor en comparación con el caso donde no había ni óxido de titanio ni óxido de hierro (ejemplo comparativo 7).

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir el formaldehído o el organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de un producto curado de una composición de caucho de silicona resistente al calor al calentar el producto curado, comprendiendo el método combinar una cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en la composición de caucho de silicona resistente al calor.
- 5 2. El método según la reivindicación 1, en donde una relación de cantidades combinadas de óxido de titanio a óxido de hierro en la composición de caucho de silicona resistente al calor es de 1:10 a 10:1.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde la superficie específica BET del óxido de titanio es mayor o igual que 10 m²/g.
- 10 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el óxido de hierro es trióxido de dihierro.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de caucho de silicona resistente al calor es del tipo curado con peróxido.
- 15 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de caucho de silicona resistente al calor es del tipo curado por hidrosililación.
7. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de caucho de silicona resistente al calor se cura para formar un producto curado.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el producto curado es un recipiente de cocción por calor, un molde para hornear para repostería o un empaque o sellado.
- 20 9. Un uso de cantidad mayor o igual que el 0,1 % en masa tanto de óxido de titanio como de óxido de hierro en una composición de caucho de silicona resistente al calor para reducir el formaldehído o el organopolisiloxano de bajo peso molecular generado a partir de un producto curado de la composición al calentar el producto curado.
10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde una relación de cantidades combinadas de óxido de titanio a óxido de hierro en la composición de caucho de silicona resistente al calor es de 1:10 a 10:1.
- 25 11. El uso de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10, en donde la superficie específica BET del óxido de titanio es mayor o igual que 10 m²/g.
12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el óxido de hierro es trióxido de dihierro.
- 30 13. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde la composición de caucho de silicona resistente al calor es del tipo curado con peróxido.
14. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la composición de caucho de silicona resistente al calor es del tipo curado por hidrosililación.
15. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde el producto curado es un recipiente de cocción por calor, un molde para hornear para repostería o un empaque o sellado.