



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	472671		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			18 AGO. 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 37 405.6		19 de agosto de 1.977		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L, A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS CONFORMABLES DE ORGANOPOLISILOXANO.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Hermann Genth, Dr. Wilfried Paulus, Dr. Schiller, Dr. Hans Sattlegger, Dr. Karl Achnurrbusch.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Jose Miguel GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a mezclas de organopolisiloxanos plásticamente conformables, aprestadas en forma microbiciada, especialmente fungicida, con determinados agentes de humectación que, en presencia de agua o vapor de agua pasan a un estado elástico como goma.

Tales mezclas se emplean principalmente como masilla para grietas y masas de hermetización en la construcción, en instalaciones sanitarias y en la construcción de acuarios. Todas ellas contienen como componente básico un α, ω -dihidroxipolidiorganosiloxano, en caso dado mezclado con material de carga u otros aditivos, tales como pigmentos. Si esta se mezcla con un compuesto de silicio, que contenga como mínimo tres grupos que puedan reaccionar tanto con los grupos silanol como también con agua, y se excluye aquí la presencia de humedad, se obtienen unas mezclas estables al almacenamiento que reaccionan al entrar aire atmosférico debido a su contenido en vapor de agua a un producto de reticulación elastómero (véase, por ejemplo, W. Noll, Chemie u. Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim 1968, páginas 341 y siguientes).

Como tales compuestos de silicio reactivos al agua, de efecto reticulador, son conocidos y usuales, por ejemplo, los alcoxi-, amino-, oximato-, aciloxi- o acilamidossilanos. La multiplicidad de estos agentes reticuladores ofrece la bienvenida posibilidad de adaptación a las necesidades in-

dustriales en cada caso, tanto con respecto al procesamiento, a la adhesión sobre la base dada y las propiedades mecánicas.

5 En caso dado se influncian estas reacciones además, en velocidad y en su desarrollo, mediante aditivos de catalizadores u otras sustancias. También se le agregan a estas masas algunas veces sustancias para mejorar la adhesión del elastómero de organopolisiloxano reticulado sobre los distintos sustratos.

10 Las sustancias arriba mencionadas se mezclan en los más distintos dispositivos a una pasta polímera, conteniendo materiales de carga, plastificantes y aditivos, que bajo ausencia de humedad son estables al almacenamiento y solo al entrar humedad se transforman en un elastómero.

15 Todos estos productos, elásticos como goma, tienen en común que, ante todo al ser empleados en el sector sanitario, son frecuentemente atacados por hongos y otros microorganismos. Tales fenómenos secundarios indeseables se presentan, por ejemplo, como ataque por hongos, en las juntas de goma en baños, duchas, retretes y lavabos. Estas se descolorean, adquieren manchas y tienen un aspecto desagradable.

20

Desde hace tiempo se intenta eliminar este fenómeno mezclando con la pasta ulteriores aditivos cuyo efecto microbicida es conocido. Estas sustancias son, sin embargo, en la mayoría de los casos unos compuestos bastante com-

25

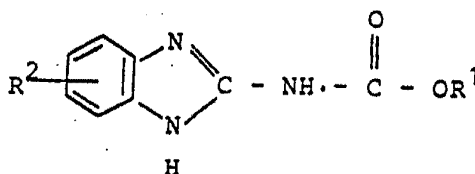
plicados que en la mezcla arriba mencionada, durante su almacenamiento y bajo las condiciones de transporte hasta a veces 50°C, no se deben variar y, lo que es más difícil aún, no se debe influenciar desventajosamente el mecanismo de reticulación y las propiedades de la pasta y del producto reticulado (color, adhesión, grado de reticulación). De entre los fungicidas usuales no se pudo hallar ninguno que se pudiese emplear sin daño con todos los reticuladores que entran en consideración para los sistemas aquí mencionados y que no aportase alguna desventaja.

Sorprendentemente se han descubierto ahora sustancias que se pueden emplear en todos los sistemas de reticulación arriba mencionados, que no perturban el mecanismo de reticulación de la pasta sin reticular, tampoco después de un largo almacenamiento, y que no influyen el color, la adhesión y las propiedades mecánicas del producto reticulado, presentando además un efecto fungicida muy bueno y que se puede mezclar en la pasta junto con los reticuladores o los organopolisiloxanos.

El objeto de la invención son, por lo tanto, masas conformables de organopolisiloxano plásticas, de efecto microbicida, especialmente fungicida, almacenables bajo la exclusión del agua, que bajo los efectos de agua o del aire atmosférico ya a temperatura ambiente se transforman en cuerpos conformados elásticos como goma o revestimientos, prepa-

rados por mezcla de α, ω -dihidroxipolidiorganosiloxanos con compuestos de silicio que sirven como agentes de reticulación y, en caso dado, con α, ω -bis-(trimetilsiloxi)-polidimetilsiloxanos, con materiales de carga y con sales de metal pesado o aminas que, como es sabido, aceleran la reticulación, que se caracteriza porque contienen un carbamato alquílico de benzimidazolilo de fórmula general

10



15

donde R^1 significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, que en caso dado está sustituido por el resto $-OR^3$, donde R^3 significa un resto alquilo, con 1 a 4 átomos de carbono, o el resto fenilo, y R^2 significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, o el grupo nitro, conteniendo asimismo en caso dado ulteriores sustancias de efecto fungicida.

20

La obtención de los carbamatos alquílicos de benzimidazolilo ya es conocida (veáse, por ejemplo, patente US 3.010.968).

25

Como carbamatos alquílicos de benzimidazolilo sean mencionados, como ejemplo, los siguientes compuestos:
Benzimidazolilmetilcarbamato
4-metil-benzimidazolilmetilcarbamato,

5-metil-benzimidazolilmetilcarbamato,
benzimidazoliletilcarbamato,
4-metil-benzimidazoliletilcarbamato,
benzimidazolil-iso-propilcarbamato,
5 4-etil-benzimidazolil-iso-propilcarbamato,
5-metil-benzimidazolil-iso-propilcarbamato,
4-propil-benzimidazolil-iso-propilcarbamato,
4-butil-benzimidazolil-iso-propilcarbamato,
4-iso-butil-benzimidazolil-iso-propilcarbamato,
10 benzimidazolil-etilmetoxi-carbamato,
4-metil-benzimidazolil-etilmetoxi-carbamato,
5-metil-benzimidazolil-etilmetoxi-carbamato,
benzimidazolil-etiletoxi-carbamato,
benzimidazolil-etilpropoxi-carbamato,
15 benzimidazolil-etilfenoxi-carbamato,
4-metil-benzimidazolil-etilfenoxi-carbamato,
5-metil-benzimidazolil-etilfenoxi-carbamato,

Un carbamato alquílico de benzimidazolilo es el benzimidazolilmetilcarbamato.

20 También es posible emplear mezclas de distintos carbamatos de alquilobenzimidazolílico.

Además de los carbamatos de alquilo de benzimidazolilo se pueden incorporar otras sustancias de efecto fungicida. Aquí se puede presentar en parte efectos sinérgicos. Ejemplos de tales ulteriores aditivos pueden ser:

25

halógenometil-tioftalimida, tal como por ejemplo N-(fluordiclorometil-tio-)ftalimida, N-dimetil-N'-fenil-(N'-fluor-diclorometil-tio)-sulfamida, disulfuro de tetrametiltiuramida, disulfuro de tetraetiltiuramo ó 1-metilol-2-tiono-1,2-dihidrobenzotiazol.

Estos aditivos se emplean en tales cantidades de manera que por una parte en peso de carbonato de alquilo de benzimidazolilo correspondan aproximadamente 1 hasta 25 partes en peso del aditivo.

El aditivo en sustancia fungicida asciende en total a 0,01-2% en peso, referido a la mezcla total. Tienen preferencia aproximadamente un 0,1-0,5%. Los agentes de efecto fungicida se pueden agregar a los órganopolisiloxanos, en caso dado también disueltos en disolventes, por ejemplo, en dioxano. Por lo general se puede incorporar el agente de efecto fungicida también como material sólido con un tamaño de partícula muy reducido (100-350 micras). Sin embargo también es posible incorporar el fungicida en forma de una pasta, por ejemplo, en un aceite de silicona (por ejemplo aceite de polidimetilsiloxano).

Las sustancias activas a emplear según la presente invención son eficaces, por ejemplo, contra los siguientes hongos: las clases *Penicillium*, tales como *Penicillium glaucum*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium citrinum* y *Penicillium camerunense*, las clase *Mucor*, tales como *mucor racemosus*, las clases *Rhizopus*, tales como *Rhizopus nigricans*, las clases

Pullularia, tales como Pullularia pullulans, las clases Chaetomium, tales como Chaetomium globosum, las clases Geotrichum, tales como Geotrichum candidum, las clases Trichoderma, tales como Trichoderma viride, las clases Aspergillus, tales como Aspergillus flavus, Aspergillus terreus y Aspergillus niger, y las clases Coniophora, tales como Coniophora cerebella. Además, estas sustancias actúan también contra levaduras, tales como por ejemplo la Candida crusei y Candida albicans, contra algas y otros microorganismos.

10 La presente invención se explica ahora con más detalle a base de los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.-

Se presenta una mezcla de 60 g de α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxano de una viscosidad de 50.000 cP y 25 g de α, ω -bis-(trimetilsiloxi)-polidimetilsiloxano de una viscosidad de 1.300 cP. A esto se agregan a temperatura ambiente 4 g de etiltriacetoxisilano y se agita brevemente. Se adicionan entonces 1,5 g de dióxido de titanio y 9,5 g de un ácido silícico finamente disperso así como 0,3 g de una mezcla de 6 partes en peso de N-(fluordiclorometil-tio-)ftalimida y una parte en peso de metilbenzimidazolilmetilcarbamato. La mezcla se agita en un agitador planetario hasta estar homogénea, lo que es el caso después de unos 20 minutos. Finalmente se agrega una pequeña cantidad de un catalizador, en este caso, por ejemplo 5 mg de diacetato de estaño dibutílico y se agita homogéneamente bajo vacío

durante 10 minutos. La evacuación es apropiada para ser posible llenar la masa, después del proceso de mezcla, homogéneamente en un recipiente de almacenamiento (tubo, cartucho).

5 Después de llenar la pasta bajo exclusión de aire en tubos se almacenó la masa conformable según la presente invención, para comprobar su estabilidad al almacenamiento, durante ocho semanas a 50°C y después se aplicó en un espesor de unos 2 mm y se endureció con humedad del aire (humedad relativa del aire 65% (en el transcurso de aproximadamente un día a una placa de goma. Contrario a los demás fungicidas la placa estaba, a pesar del almacenamiento de la pasta a 50°C (lo que corresponde a una estabilidad al almacenamiento exigida por la práctica de aproximadamente medio año con temperaturas alternas (blanca, como la nieve no presentando ningún descoloreamiento).

10

15

Una piel elástica como goma de estas tiene aproximadamente las siguientes propiedades mecánicas y esto tanto antes como también después del almacenamiento: módulo de elasticidad 100%, aproximadamente 0,4 MPa, resistencia a la tracción aproximadamente 1,4 MPa, alargamiento a la rotura aproximadamente un 600%, dureza Shore A aproximadamente 22.

20

Esta piel de goma se comprobó según el ensayo de zonas de inhibición conforme a Wallhäuser (Deutscher Färberkalender 1970, páginas 324-344, F. Eder Verlag, Frank-

25

furt/M), hallándose unos resultados excelentes. Se había formado una zona de inhibición superior a 5 mm alrededor de la muestra y, también después de una lixiviación de la misma durante 120 horas ésta seguía resistente al moho.

5 También en el así llamado ensayo de putrefacción en tierra (tierra de mantillo de jardín ajustada a un pH de 7 con arenas y cal, a 22°C y aproximadamente 90% de humedad relativa del aire con cultivos de hongos de moho y soluciones de sal de moho) se apreció, en comparación con
10 las masas no aprestadas fungiestáticamente, un excelente efecto repeledor de hongos.

EJEMPLO 2.-

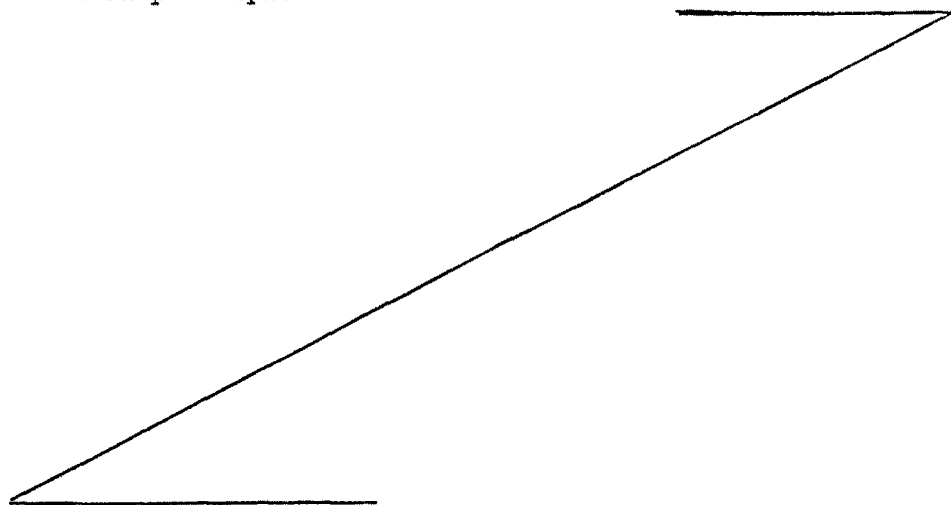
Se presentó una mezcla de 45 partes en peso de α , ω -dihidroxipolidimetilsiloxano de una viscosidad de
15 50.000 cP y 20 partes en peso de α , ω -bis-(trimetil-siloxi)-polidimetilsiloxano de una viscosidad de 1300 cP. A temperatura ambiente se agregaron 5 partes en peso de diisobutiltitanol de diacetoacetato y se mezcla durante unos 15 minutos a temperatura ambiente. A esto se agregan 5 partes en
20 peso de un ácido silícico finamente disperso, 20 partes en peso de creta, 2 partes en peso de pigmento blanco (TiO_2) y 0,1 partes en peso de hollín y después de agita la mezcla en un agitador planetario bajo vacío hasta que esté homogénea. Se agregan entonces una parte en peso de una pasta fungicida (compuesta de 60 partes en peso de α , ω -bis-(trimetil-
25 siloxi)-polidimetilsiloxano, 1 parte en peso de dioxano, 5

partes en peso de ácido silícico altamente disperso y 30 partes en peso de una mezcla compuesta de 6 partes en peso de N-(fluordiclorometiltio-) ftalimida y una parte en peso de metilbenzimidazolilmetilcarbamato) así como 1 parte en peso de dimaleinato de estaño dibutílico como catalizador, se agita durante unos 10 minutos y toda la mezcla se mezcla con 4 partes en peso de di-(N-metilbenzamido)-metiletoxi-silano y se agita bajo vacío durante 15 minutos. El ulterior tratamiento se efectúa como en el ejemplo 1.

Las propiedades mecánicas (tanto antes como también después del almacenamiento) eran: módulo de elasticidad 100% aprox. 0,14 MPa, resistencia a la tracción aprox. 0,7 MPa, alargamiento a la rotura aprox. 550%, dureza Shore A aprox. 12.

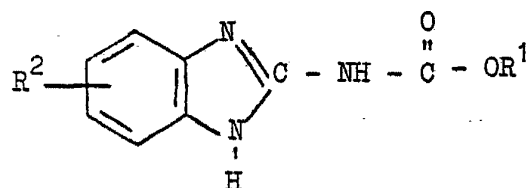
También en este sistema se apreció un efecto fungiestático muy bueno.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVENDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de masas conformables de organopolisiloxano, plásticas de acción microbicida y en particular fungicidas, caracterizado porque comprende reticular bajo la acción de agua o del aire atmosférico a temperatura ambiente α , ω -dihidroxi polidiorganosiloxano con compuestos de silicio, en caso dado en presencia de α , ω -bis-(trimetilsiloxi)-polidimetil siloxano, cargas y sales de metales pesados aceleradoras de la reticulación o aminas, así como en presencia de un bencimidazolilalquilcarbamato de fórmula



en la que R^1 significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, que en caso dado está sustituido por el resto $-\text{OR}^3$, donde R^3 significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o el resto fenilo, y R^2 significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno o el grupo nitro, así como en caso dado en presencia de otro producto de acción fungicida.

2.- Procedimiento para la obtención de masas conformables de organopolisiloxano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

17/08/1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUIAR Y PASCUAL
p. p. Fundador: Alejandro Cella López