

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **78100604.4**

⑤① Int. Cl. 2: **C 08 L 83/04**

②② Anmeldetag: **07.08.78**

③① Priorität: **19.08.77 DE 2737405**

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

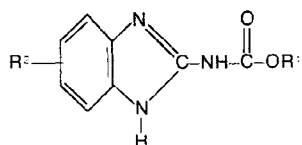
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑦② Erfinder: **Genth, Hermann, Dr., Am Heckerhof 60, D-4150 Krefeld 1 (DE)**
Erfinder: **Paulus, Wilfried, Dr., Deswatinesstrasse 90, D-4150 Krefeld 1 (DE)**
Erfinder: **Schiller, Paul, Dr., Franz-Stollwerck-Strasse 2, D-4150 Krefeld 11 (DE)**
Erfinder: **Sattlegger, Hans, Dr., Auf dem Heldchen 9, D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Schnurrbusch, Karl, Dr., Kurt-Schumacher-Ring 154, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL SE**

⑤④ **Unter Ausschluss von Wasser lagerfähige, mikrobizid wirkende Organopolysiloxanformmassen.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft unter Ausschluss von Wasser lagerfähige plastische mikrobizid, insbesondere fungizid wirkende Organopolysiloxanformmassen, die sich unter Einwirkung von Wasser oder atmosphärischer Luft bereits bei Raumtemperatur in gummi-elastische Formkörper oder Überzüge umwandeln, welche durch Mischen von α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit als Vernetzungsmittel dienenden Siliciumverbindungen und, gegebenenfalls mit α,ω -Bis-(trimethylsiloxy)-polydimethylsiloxan, mit Füllstoffen und mit bekanntermassen die Vernetzung beschleunigenden Schwermetallsalzen oder Aminen, hergestellt werden und die etwa 0.01–2 Gew.% Benzimidazolylalkylcarbamate der Formel



worin

R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch den Rest $-OR^3$ substituiert ist, wo R^3 für

einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder den Phenylrest steht, und

R^2 Wasserstoff, ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder die Nitrogruppe bedeuten, sowie gegebenenfalls weitere fungizid wirkende Stoffe enthalten.

BAYER ANTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Br/Th
Patente, Marken und Lizenzen

Unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, mikrobicid wirkende
Organopolysiloxanformmassen

Die Erfindung betrifft mikrobicid, insbesondere fungicid ausgerüstete, plastisch verformbare Gemische von Organopolysiloxanen mit bestimmten Vernetzungsmitteln, die in Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf in einen gummielastischen
5 Zustand übergehen.

Derartige Gemische finden vornehmlich Verwendung als Fugenkitt und Dichtungsmassen im Bauwesen, in sanitären Anlagen und im Aquarienbau. Sie enthalten alle als Grundbestandteil ein gegebenenfalls mit Füllstoff oder anderen Zusatzstoffen,
10 wie Pigmenten, vermisches α, ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan. Mischt man dies mit einer Siliciumverbindung, die mindestens drei Gruppen enthält, welche sowohl mit Silanolgruppen als auch mit Wasser reagieren können, und schließt man dabei den Zutritt von Feuchtigkeit aus, so ergeben sich lagerbeständige
15 Gemische, die bei Zutritt atmosphärischer Luft durch deren Wasserdampfgehalt zu einem elastomeren Vernetzungsprodukt reagieren (vgl. Z.B. W. Noll, Chemie u. Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 341, ff).
Als solchermaßen vernetzend wirkende wasserreaktive Silicium-
20 verbindungen sind z.B. Alkoxy-, Amino-, Oximato-, Acyloxy-

Le A 18 353 - Ausland

oder Acylamidosilane bekannt und gebräuchlich. Die Vielfalt dieser Vernetzungsmittel bietet die willkommene Möglichkeit zur Anpassung an die jeweiligen technischen Bedürfnisse, so hinsichtlich der Verarbeitung, der Haftung auf der vorgegebenen Unterlage und der mechanischen Eigenschaften.

Gegebenenfalls werden diese Reaktionen noch in ihrer Geschwindigkeit und in ihrem Ablauf durch Zusätze von Katalysatoren oder anderen Substanzen beeinflusst. Auch werden diesen Massen manchmal Substanzen zur Haftungsverbesserung des vernetzten Organopolysiloxanelastomeren auf verschiedenen Untergründen zugesetzt.

Die obenangeführten Stoffe werden nun in verschiedenartigen Vorrichtungen zu einer Polymeres, Füllstoffe Weichmacher und Zusätze enthaltenden Paste gemischt, die bei Abwesenheit von Feuchtigkeit lagerstabil ist und erst bei Zutritt von Feuchtigkeit in ein Elastomeres übergeführt wird.

An allen diesen gummielastischen Produkten ist gemeinsam, daß sie, vor allem beim Einsatz im Sanitärsektor, häufig von Pilzen und anderen Mikroorganismen befallen werden. Derartige unangenehme Begleiterscheinungen zeigen sich z.B. als Pilzbefall an Gummidichtungen an Bädern, Duschen, Toiletten und Waschbecken. Diese verfärben sich und werden fleckig und unansehnlich.

Nun wurde seit langem versucht, diese Erscheinung durch das Einmischen von weiteren Zusatzstoffen, deren mikrobizide Wirkung bekannt ist, in die Paste zu beheben. Diese Substanzen sind jedoch meistens recht komplizierte Verbindungen, die sich in
5 dem obenangeführten Gemisch bei Lagerung und unter Transportbedingungen manchmal bis 50°C nicht verändern dürfen und die, was noch schwieriger ist, den Vernetzungsmechanismus und die Eigenschaften (Farbe, Haftung, Vernetzungsgrad) der Paste und des vernetzten Produkts nicht nachteilig beeinflussen dürfen.
10 Unter den gängigen Fungiciden konnte keines gefunden werden, das mit allen zur Verwendung kommenden Vernetzern für die hier erwähnten Systeme ohne Störung eingesetzt werden kann und nicht irgendwelche Nachteile mit sich bringt.

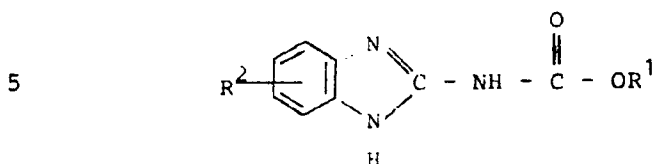
Überraschenderweise wurden nun Substanzen gefunden, die in
15 allen obenangeführten Vernetzungssystemen eingesetzt werden können, den Vernetzungsmechanismus auch bei längerer Lagerung der nicht vernetzten Paste nicht stören, Farbe, Haftung und mechanische Eigenschaften des vernetzten Produkts nicht beeinflussen, eine sehr gute fungicide Wirkung zeigen und die
20 in Verbindung mit Vernetzern oder mit den Organopolysiloxanen in die Paste eingemischt werden.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäß unter Ausschluß von Wasser lagerfähige plastische, mikrobizid, insbesondere fungicid wirkende Organopolysiloxanformmassen, die sich unter Einwirkung von Wasser oder
25 atmosphärischer Luft bereits bei Raumtemperatur in gummielastische Formkörper oder Überzüge umwandeln, hergestellt durch Mischen von σ, ω -Dihydroxypolydiorganosiloxanen mit als Vernetzungsmittel dienenden Siliciumverbindungen und, gegebenenfalls mit α, ω -Bis-(trimethylsiloxy)-polydimethylsilo-



- 4 -

xanen, mit Füllstoffen und mit bekanntermaßen die Vernetzung beschleunigenden Schwermetallsalzen oder Aminen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein Benzimidazolylalkylcarbamate der allgemeinen Formel



worin

- R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch den Rest -OR^3 substituiert ist, wo R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder den Phenylrest steht, und
- 10 R^2 Wasserstoff, ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder die Nitrogruppe bedeuten, sowie gegebenenfalls weitere fungicid wirkende Stoffe enthalten.

15 Die Herstellung der Benzimidazolylalkylcarbamate ist bereits bekannt (vgl z.B. US-PS 3010 968).

Als Benzimidazolylalkylcarbamate sollen beispielhaft folgende Verbindungen genannt sein:

- Benzimidazolylmethylcarbamate,
 4-Methyl-benzimidazolylmethylcarbamate,
 20 5-Methyl-benzimidazolylmethylcarbamate,
 Benzimidazolyläthylcarbamate,
 4-Methyl-benzimidazolyläthylcarbamate,
 Benzimidazolyl-iso-propylcarbamate,
 4-Äthyl-benzimidazolyl-iso-propylcarbamate,

- 5 -

- 5-Methyl-benzimidazolyl-iso-propylcarbammat,
 4-Propyl-benzimidazolyl-iso-propylcarbammat,
 4-Butyl-benzimidazolyl-iso-propylcarbammat,
 4-iso-Butyl-benzimidazolyl-iso-propylcarbammat,
 5 Benzimidazolyl-äthylmethoxy-carbammat,
 4-Methyl-benzimidazolyl-äthylmethoxy-carbammat,
 5-Methyl-benzimidazolyl-äthylmethoxy-carbammat,
 Benzimidazolyl-äthyläthoxy-carbammat,
 Benzimidazolyl-äthylpropoxy-carbammat,
 10 Benzimidazolyl-äthylphenoxy-carbammat,
 4-Methyl-benzimidazolyl-äthylphenoxy-carbammat,
 5-Methyl-benzimidazolyl-äthylphenoxy-carbammat.

Bevorzugtes Benzimidazolylalkylcarbammat ist das Benzimidazolylmethylcarbammat.

- 15 Es ist auch möglich, Gemische verschiedener Benzimidazolylalkylcarbammate einzusetzen.

- Neben den Benzimidazolylalkylcarbammaten können noch andere fungicid wirkende Stoffe eingearbeitet werden. Dabei kann es zu teilweise synergistischen Effekten kommen. Beispiele
 20 solcher weiteren Zusätze können sein:
 Halogenmethyl-Thiophthalimide, wie z.B. N-(Fluordichlormethyl-thio-)phthalimide, N-Dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluordichlormethyl-thio)sulfamid, Tetramethylthiuramidisulfid, Tetraäthylthiuramidisulfid oder 1-Methylol-2-thiono-1,2-
 25 dihydrobenzthiazol.

Diese Zusätze werden in solchen Mengen eingesetzt, daß auf 1 Gew.-Teil Benzimidazolylalkylcarbonat etwa 1 bis 25 Gew.-Teile des Zusatzes entfallen.

- Der Zusatz an fungizider Substanz beträgt insgesamt 0,01-2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung. Bevorzugt werden etwa

Le A 18 353

- 6 -

0,1 - 0,5 Gew.-%. Die fungizid wirkenden Mittel können gegebenenfalls auch in Lösungsmitteln gelöst, z.B. in Dioxan, den Organopolysiloxanen zugesetzt werden. Im allgemeinen kann das fungizid wirkende Mittel auch als Feststoff mit einer
5 sehr niederen Teilchengröße (100-350 Mikron) eingearbeitet werden. Es ist aber auch möglich, das Fungizid in Form einer Paste, z.B. in einem Siliconöl (z.B. Polydimethylsiloxanöl) einzuarbeiten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffe sind z.B. gegen
10 die folgenden Pilze: *Penicillium*-Arten, wie *Penicillium glaucum*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium citrinum* und *Penicillium camerunense*, *Mucor*-Arten, wie *Mucor racemosus*, *Rhizopus*-Arten, wie *Rhizopus nigricans*, *Pullularia*-Arten, wie *Pullularia pullulans*, *Chaetomium*-Arten, wie *Chaetomium globosum*, *Geotrichum*-Arten, wie *Geotrichum candidum*, *Trichoderma*-Arten, wie
15 *Trichoderma viride*, *Aspergillus*-Arten, wie *Aspergillus flavus*, *Aspergillus terreus* und *Aspergillus niger*, und *Coniophora*-Arten, wie *Coniophora cerebella* wirksam. Darüber hinaus wirken diese Stoffe auch gegen Hefen, wie z.B. *Candida crusei*
20 und *Candida albicans*, gegen Algen und andere Mikroorganismen.

Die vorliegende Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden:

Beispiel 1

Es wird eine Mischung aus 60 g α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan einer Viskosität von 50 000 cP und 25 g α,ω -Bis-(trimethylsiloxyl)-polydimethylsiloxan einer Viskosität von 1 300 cP vorgelegt. Dazu werden bei Raumtemperatur 4 g Äthyltriacetoxysilan gegeben und kurz umgerührt. Jetzt werden 1,5 g Titandioxid und 9,5 g einer feindispersen Kieselsäure sowie 0,3 g einer Mischung aus 6 Gew.-Teilen N-(Fluordichlor-methyl-thio-)phthalimid und 1 Gew.-Teil Methylbenzimidazolyl-methylcarbammat zugegeben. Die Mischung wird in einem Planetenrührwerk bis zur Homogenität gerührt, was nach ca. 20 Min. der Fall ist. Zum Schluß werden kleine Mengen eines Katalysators, in diesem Fall z.B. 5 mg Dibutylzinndiacetat, zugegeben und homogen unter Vakuum 10 Min. eingerührt. Die Evakuierung ist sinnvoll, um die Masse nach dem Mischvorgang homogen in einen Lagerbehälter (Tube, Kartusche) abfüllen zu können.

Nach dem Abfüllen der Paste unter Luftausschluß in Tuben wurde die erfindungsgemäße Formmasse zur Prüfung der Lagerstabilität 8 Wochen bei 50°C gelagert und dann ca. 2 mm dick ausgestrichen und mit Luftfeuchtigkeit (65% relative Luftfeuchtigkeit) in ca. einem Tag zu einer Gummiplatte ausgehärtet. Im Gegensatz zu den anderen Fungiciden war die Platte trotz Lagerung der Paste bei 50°C (was einer von der Praxis geforderten Lagerbeständigkeit von ca. 1/2 Jahr bei wechselnden Raumtemperaturen entspricht) schneeweiß und zeigt keinerlei Verfärbung.

- 8 -

Ein solches gummielastisches Fell hat etwa folgende mechanische Eigenschaften, und zwar vor als auch nach der Lagerung: E-Modul 100 % ca. 0,4 MPa, Zugfestigkeit ca. 1,4 MPa, Bruchdehnung ca. 600 %, Shore A-Härte ca. 22.

- 5 Dieses Gummifell wurde nun nach dem Hemmzonentest nach Wallhäuser (Deutscher Färberkalender 1970, S. 324-344, F. Eder Verlag, Frankfurt/M.)
geprüft, wobei ausgezeichnete Ergebnisse gefunden wurden.
Es hatte sich ein Hemmhof von mehr als 5 mm um die Probe
10 gebildet, und auch nach 120 h Auslaugung derselben war diese noch schimmelfest.

- Auch in einem sogenannten Erdverrottungstest (Gartenkompost-
erde mit Sand und Kalk auf pH 7 eingestellt, bei 22°C und
ca. 90 % relativer Luftfeuchte mit Schimmelpilzkulturen und
15 Schimmelsalzlösungen) wurde gegenüber nicht fungistatisch
ausgerüsteten Massen eine hervorragende pilzabweisende Wirkung
beobachtet.

Beispiel 2

- Es wurde eine Mischung aus 45 Gew.-Tl. α , ω -Dihydroxypoly-
20 dimethylsiloxan einer Viskosität von 50 000 cP und 20 Gew.-
Tl. α , ω -Bis-(trimethyl-siloxy)-polydimethylsiloxan einer
Viskosität von 1300 cP vorgelegt. Dabei werden bei Raum-
temperatur 5 Gew.-Tl. Diacetessigesterdiisobutyltitanol
gegeben und ca. 5 Minuten bei Raumtemperatur gemischt. Dazu
25 werden 5 Gew.-Tl. einer feindispersen Kieselsäure, 20 Gew.-
Tl. Kreide, 2 Gew.-Tl. Weißpigment (TiO₂) und 0,1 Gew.-Tl.
Ruß zugegeben und danach wird die Mischung in einem Planeten-



- 9 -

- rührwerk unter Vakuum bis zur Homogenität gerührt. Jetzt gibt man 1 Gew.-Tl. eine Fungizidpaste (bestehend aus 60 Gew.-Tl. 7-Bis-(trimethylsiloxy)-polydimethylsiloxan, 1 Gew.-Tl. Dioxan, 5 Gew.-Tl. hochdisperse Kieselsäure und 30 Gew.-Tl. einer Mischung bestehend aus 6 Gew.-Tl. N-(Fluordichlor-methylthio-) phthalimid und 1 Gew.-Tl. Methylbenzimidazolyl-methylcarbamat) sowie 1 Gew.-Tl. Dibutylzinndimaleinat als Katalysator zu, rührt ca. 10 Min. lang und versetzt die gesamte Mischung mit 4 Gew.-Tl. von Di-(N-methylbenzamido)-methyläthoxysilan zu und mischt unter Vakuum 15 Minuten. Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel 1.

Die mechanischen Eigenschaften (sowohl vor als auch nach der Lagerung) waren: E-Modul 100 % ca. 0,14 MPa, Zugfestigkeit ca. 0,7 MPa, Bruchdehnung ca. 550 %, Shore A-Härte ca. 12.

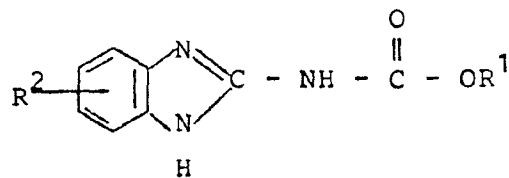
- 15 Auch bei diesem System wurde eine sehr gute fungistatische Wirkung festgestellt.

BAD ORIGINAL



Patentansprüche

1. Unter Ausschluß von Wasser lagerfähige plastische mikrobicid, insbesondere fungicid wirkende Organopolysiloxanformmassen, die sich unter Einwirkung von Wasser oder atmosphärischer Luft bereits bei
 5 Raumtemperatur in gummielastische Formkörper oder Überzüge umwandeln, hergestellt durch Mischen von α, ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit als Vernetzungsmittel dienenden Siliciumverbindungen und, gegebenenfalls mit α, ω Bis-(trimethylsiloxy)-polydimethylsiloxan, mit Füllstoffen und mit bekanntermaßen
 10 die Vernetzung beschleunigenden Schwermetallsalzen oder Aminen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einen Benzimidazolylalkylcarbammat der Formel



worin

- 10 R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch den Rest $-\text{OR}^3$ substituiert ist, wo R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder den Phenylrest steht, und
- 20 R^2 Wasserstoff, ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder die Nitrogruppe bedeuten, sowie gegebenenfalls weiteren fungicid wirkenden Stoffen.
- 25 2. Organopolysiloxanformmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Mikrobicid-Ausrüstung ein Gemisch aus Methylbenzimidazolylmethylcarbammat und N-(Fluordichlormethylthio-)phthalimid enthalten.



0000892

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 1 073 431</u> (POW CORNING) * Zusammenfassung 1 *	1	G 08 I 31/04
A	<u>FR - A - 1 462 754</u> (DOW CORNING) * Zusammenfassung 1 *	1	G 08 I 83/04 G 08 K 5/05
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			G 08 I 83/04 G 08 K 5/05
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-10-1978	DEPLJPER	