



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 287**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02724405 .2**

86 Fecha de presentación : **08.04.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1385903**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2004**

54 Título: **Composición de organosiloxano (POS) monocomponente que forma retícula y que se endurece en forma de un elastómero que no amarillea a temperatura ambiente y en presencia de agua, y el elastómero así obtenido.**

30 Prioridad: **13.04.2001 FR 01 05138**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Dalbe, Bernard y
Prebet, Christiane**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 organosiloxano (POS) monocomponente que forma retícula y que se endurece en forma de un elastómero que no amarillea a temperatura ambiente y en presencia de agua, y el elastómero así obtenido.

El dominio de la invención es el de las masillas siliconadas monocomponente, estables al almacenamiento en ausencia de humedad, que no se amarillean, dotadas con propiedades biocidas (bactericidas/fungicidas) potentes y que forman retículos en elastómeros adherentes en distintos soportes, a temperatura ambiente (por ejemplo 5 a 35°C) y en presencia de agua (por ejemplo humedad ambiente).

Tales masillas a base de elastómeros siliconados, son utilizadas en numerosas aplicaciones, en particular, en la construcción, en calidad de estanqueidad, de adhesión y/o de montaje entre otros. Las propiedades reológicas de estas masillas siliconadas monocomponentes (forma pastosa) son objeto de mucha atención en estas aplicaciones. Lo mismo sucede por lo que se refiere a su resistencia a la intemperie y al calor, su flexibilidad a baja temperatura, su facilidad de aplicación y su reticulación/endurecimiento rápido *in situ*, al contacto de la humedad del aire.

Por otra parte, estas masillas de estanqueidad a base de silicona son empleadas en ambientes húmedos y calientes como los cuartos de baño o las cocinas. Estas condiciones son propicias para proliferación de microorganismos como bacterias, hongos u otros mohos en la superficie de la masilla silicona. Tal invasión microbiológica puede alterar el aspecto de la superficie de la junta siliconada: coloraciones, suciedad y manchas negras o rosáceas.

Para intentar poner fin a estos problemas estéticos, los formuladores de masillas siliconadas recurrieron a distintos aditivos biocidas (bactericidas y fungicidas). La literatura técnica a este respecto es rica. Como ejemplo, se puede citar la solicitud de patente europea EP-A-0 034.877 que propone la utilización de un fungicida del tipo diiodo-p-tolilsulfona o complejo del titanio, en las masillas siliconadas ácidas o neutras (alcoxi), es decir, que comprende un silano acetoxilado o alcoxilado - respectivamente - a título de que forma retícula.

La solicitud de patente francesa FR-A-2 421.195 describe una composición de poliorganosiloxano vulcanizable en elastómero en presencia de humedad a temperatura ambiente. Esta composición comprende un POS A portador de estructuras hidroxilos funcionales por radicales oximas, acilos, aminas, amidas o alcoxi, un que forma retícula B portador de radicales de funcionalización, un fungicida C constituido por del el 2-(4-tiazolil)benzimidazol y tensioactivo D del tipo copolímero polisilo/polioxialquilenos (éter nonilfenílico de polioxietileno).

Se comprobó que la introducción de sustancia biocida, por ejemplo antifúngica en las formulaciones de masillas siliconadas, puede alterar fuertemente las propiedades de estas masillas. Son las propiedades a veces del elastómero reticulado que son afectados (disminución de la dureza, de la velocidad de toma...), pero lo más frecuentemente posible es la estabilidad al almacenamiento de la masilla no reticulado que es reducida.

Además en el caso de masilla silicona blanca o translúcida, es frecuente que el biocida cause un amarillamiento importante de la masilla, directamente en el cartucho o después de la reticulación del elastómero.

Tales efectos secundarios pudieron, en particular, observarse para las composiciones de masillas siliconadas descritas en las patentes EP-A-0 034.877 y FR-A-2 421.195 mencionadas anteriormente. Como otros ejemplos de fungicidas que implican el amarillamiento de las masillas elastómeras siliconadas, se puede citar el 2,3,5,6-tetracloro-4-metilsulfonilepiperidina (JPA-51606158) y los derivados carbamato de bencimidazol N- Substituidos (JP-A-560038348).

Es por lo tanto que se visualizan diferentes propuestas técnicas, con el fin de atenuar los efectos secundarios dañinos de las masillas siliconadas monocomponentes adicionados en biocidas.

La solicitud de patente europea EP-A-0 799.859 es una de estas propuestas. Divulga composiciones siliconas reticulables a temperatura ambiente que comprende un polimetilsiloxano con extremidades silanol funcionales por radicales de tipo oxima proporcionados por un que forma retícula constituido por un silano que comprende al menos tres radicales oximas (cetoximas) por molécula. Esta masilla silicona comprende un fungicida degradable bajo radiación ultravioleta (diiodo-metil-p-tolil-sulfona) y un aditivo constituido por el óxido de cinc. Esta propuesta técnica previa no da entera satisfacción por lo que concierne al mantenimiento de la transparencia y el no amarillamiento de la masilla.

Más recientemente, los formuladores de masillas siliconadas adicionadas de biocidas, se encontraron enfrentados a una nueva dificultad. En efecto, el desarrollo de los conocimientos sobre la toxicidad de los biocidas, asociado a la evolución de las normativas en distintos países, y, en particular, la nueva Directiva europea sobre los biocidas, redujo considerablemente el número de sustancias biocidas potencialmente utilizables en las masillas siliconadas.

La solicitud de patente japonesa JP-A-57096044 describe una composición polisiloxano del tipo masilla monocomponente reticulable a temperatura ambiente y en presencia de agua, en la cual se incorpora un fungicida elegido entre los derivados organoestánicos u organoestannosos. Tal masilla se enfrentaría con esta dificultad toxicológica a causa de la naturaleza del fungicida seleccionado. Además una composición tal no hizo todas sus pruebas en cuanto al no amarillamiento.

La solicitud de patente europea EP-A-1 035.159 revela una composición de masilla silicona neutra de tipo oxima que comprende un POS A funcionalizado, uno que forma retícula silano portador de radicales de funcionalización y un antibiótico seleccionado en la familia de los derivados ferrosos (FeSO_4). Un compuesto portador de funciones triazol puede añadirse a la composición según el EP-A-1 035 159. Incluso si esta composición podría tolerarse a nivel toxicológico, ella sigue siendo perfectible en términos del comportamiento biocida.

La solicitud de patente francesa FR-A-2 715.663 se refiere a materiales de estanqueidad de tipo acetoxi-,silicona cetoximo-silicona o alcoxi-silicona, vulcanizables a la temperatura ambiente, condicionados bajo atmósfera anhidra, y endureciendo después de puesta en presencia de agua o vapor de agua a la temperatura ambiente, para dar elastómeros. Son pues masillas siliconadas monocomponente, por ejemplo a base de acetoxi-silicona que comprende:

- un 76,00% en peso de un poliorganosilo POS, con grupos terminales silanol,
- un 10,66% en peso de sílice fumada tratada con el octametilciclotetra-siloxano,
- un 8,18% de una resina silicona POS de tipo MDT,
- un 0,09% en peso de una mezcla de POS + estearato de aluminio (15%),
- un 3,90% de una solución de catalizador que contiene:
 - 27,1% en peso de di-t-butoxi-diacétoxisilano
 - 62,3% en peso de metiltriacetoxisilano,
 - 0,6% en peso de dilaurato de dibutil-estaño,
- y finalmente 0,30% de di-yodometil-para-tolilsulfona, como fungicida.

Las composiciones según el FR-A-2 715.663 se presentan como que tienen propiedades físicas mejoradas. No se hace alusión de ninguna manera a cualquiera de las propiedades anti-amarillamiento. La invención según este documento sigue siendo pues perfectible, en particular, con esta consideración.

Teniendo en cuenta este anterior plan tecnológico, uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proponer una composición de masilla silicona monocomponente, que no amarillea, estable al almacenamiento en ausencia de humedad, resistentes a la proliferación de microorganismos y aptos para reticular/endurecer en elastómeros adherentes (por ejemplo blanco o translúcido), a temperatura ambiente (5-35°C) y en presencia de agua esencialmente aportada por la humedad ambiente.

Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una composición silicona POS monocomponente del tipo contemplado en el apartado anterior, y que sufrirá, *in situ*, durante su preparación una reacción de funcionalización completa o lo más cerca posible del grado máximo de funcionalización accesible, este masilla silicona monocomponente que presenta de este hecho un alto nivel de estabilidad al almacenamiento en cartucho.

Otro objetivo esencial de la presente invención consiste en proporcionar una composición de masilla silicona monocomponente (ácido: acetoxilo; o neutro: alcoxi u oxima) que contiene un aditivo biocida eficaz contra las bacterias, los hongos y los mohos en particular, sin afectar a las otras propiedades de la masilla, de las cuales en particular: estabilidad antes de la reticulación, no amarillamiento antes y después de la reticulación, buenas cualidades mecánicas de la masilla reticulado y adherencia de la masilla reticulada sobre el mayor número de apoyos.

Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una composición de masilla silicona monocomponente, translúcida en capa fina u opaca y del tipo del contemplado en los apartados anteriores, que comprende un biocida potente sobre un muy amplio espectro, que no amarillea antes y después de la reticulación, económico y presentando un perfil toxicológico favorable, en particular, respecto a las nuevas normativas sobre los biocidas.

Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una composición POS monocomponente que no recurre obligatoriamente a un auxiliar promotor de la adherencia del elastómero reticulado en distintos soportes y que permita sin embargo obtener un masilla reticulada (translúcida en capa fina u opaca, por ejemplo), cuya adherencia es ya correcta en algunos soportes, en particular el vidrio.

Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una composición de masilla silicona monocomponente, estable al almacenamiento en particular en cartucho en el estado funcionalizado, que no amarillea, no propenso a la contaminación microbiológica, adherente, y susceptible de ser preparado utilizando indiferentemente un método discontinuo ("lote") o un método continuo.

Otro objetivo esencial de la invención consiste en proporcionar una composición de masilla silicona monocomponente transformable en elastómero silicona por reticulación/endurecimiento a temperatura ambiente, en presencia de agua, este masilla reticulada no debe ser sensible al amarillamiento, debe ser resistente a la contaminación microbio-

ES 2 290 287 T3

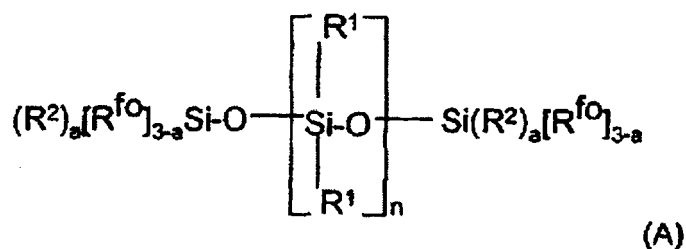
lógica, de buena calidad mecánica y adherente en numerosos soportes, en particular sobre las materias plásticas como, por ejemplo, policloruro de vinilo (PVC) y del polimetacrilato de metilo (PMMA).

Estos objetivos, entre otros, son logrados por la presente invención que se refiere, en primer lugar, a una composición poliorganosiloxano (POS) monocomponente, estable al almacenamiento en ausencia de humedad y que forma red, en presencia de agua, en elastómero, no amarillento y adherente, caracterizada:

* porque está libre de agente nucleófilo (en particular, aminado) o contiene en cantidad inferior a 1000 ppm preferiblemente a 500 ppm con relación a la composición total;

* y porque comprende:

- A - al menos una poliorganopolisiloxano lineal reticulable A de fórmula:



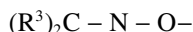
en la cual:

- los sustituyente R^1 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no en C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático;

- los sustituyente R^2 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no en C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático;

- los sustituyentes de funcionalización R^{f0} , idénticos o diferentes, representan cada uno:

un resto oxima de fórmula:



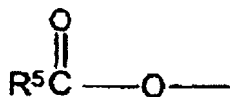
con R^3 que representa independientemente, un alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_8 ; un cicloalquilo en C_3 a C_8 , un alcenilo en C_2 - C_8 ,

un resto alcoxi de fórmula:



con R^4 que representa independientemente un alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_8 ; un cicloalquilo en C_3 a C_8 y $b = 0$ ó 1 ;

un resto acilo de fórmula:



con R^5 que representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no en C_1 a C_{13} , sustituido o no sustituido, alifático, cíclico o aromático,

- n tiene un valor suficiente para conferir al POS A una viscosidad dinámica a 25°C que va de 1.000 a 1.000.000 mPa.s;

- a es cero o 1;

- B - eventualmente al menos una resina poliorganosiloxano B funcionalizada por al menos un radical R^{f0} que responde a la definición dada *supra* y que presenta, en su estructura, al menos dos estructuras diferentes elegidos entre

ES 2 290 287 T3

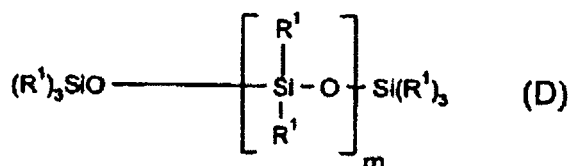
los de fórmulas $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (estructura M), $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (motivo D), $R^1SiO_{3/2}$ (motivo T) y SiO_2 (motivo Q), siendo al menos uno de estas estructuras un motivo T o Q, los radicales R^1 , idénticos o diferentes, que tienen los significados otorgados *supra* con respecto a la fórmula (A), teniendo dicha resina un contenido ponderal en radicales funcionales R^{fo} que van de 0,1 al 10%, quedando entendido que una parte de los radicales R^1 son radicales R^{fo} ;

- C - eventualmente al menos uno que forma retículo C de fórmula:



con R^2 , R^{fo} y tiene tales como se mencionó anteriormente,

- D - eventualmente al menos un polidiorganosiloxano D lineal no reactivo y no funcionalizado R^{fo} y de fórmula:



en la cual:

- los substituyentes R^1 , idénticos o diferentes, tienen los mismos significados que aquéllas otorgadas antes para la poliorganosiloxano A de fórmula (A); -

m tiene un valor suficiente para conferir al polímero de fórmula (D) una viscosidad dinámica a 25°C que va de 10 a 200.000 mPa.s;

- E - al menos un biocida E elegido en el grupo que comprende N-octilisotiazolina-3-ona, di-cloro-N-octilisotiazolina-3, N-butilbenzisotiazolina-3-ona, yodo-propinil-N-butilcarbamato y sus mezclas;

- F - una carga mineral F, preferiblemente a base de sílice y/o de carbonato;

- G - una cantidad eficaz de un catalizador de reticulación/endurecimiento G elegido entre:

- las sales de metales elegidas en el grupo que comprende: Sn, Zn, Fe, Pb, Ba, Mn y Zr, preferiblemente en forma de monocarboxilatos y/o de dicarboxilatos,

- los derivados orgánicos del titanio, - y sus mezclas;

- H - eventualmente al menos un agente auxiliar H no nucleófilo, preferiblemente no aminado.

Hay que tener en cuenta que al menos una parte del carácter inventivo de la masilla según la invención, contiene la selección juiciosa y ventajosa de un grupo bien delimitado de biocidas E, teniendo cuidado de excluir de la composición compuestos nucleófilos en cuanto éstos están presentes en cantidad superior a 1000 ppm preferiblemente superiores a 500 ppm con relación a la composición total.

La aplicación de estos biocidas en las composiciones según la invención, permite obtener resultados especialmente sorprendentes e inesperados en materia de resistencia al amarillamiento y estabilidad al almacenamiento de la composición no reticulada.

La composición de masilla siliconada monocomponente según la invención posee todas las propiedades interesantes y propias para este tipo de producto y presenta al excedente una actividad biocida (bactericida y fungicida) importante, sin que eso implique amarillamiento, ni pérdida de la estabilidad al almacenamiento.

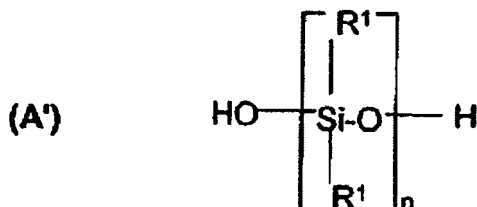
Además la composición de masilla según la invención es económica y conduce a elastómeros reticulados dotados de propiedades mecánicas ventajosas y que se adhieren en numerosos soportes, incluso sin que la presencia de un auxiliar o promotor de adherencia sea completamente indispensable.

La composición según la invención corresponde a una forma de realización en la cual el constituyente esencial, es decir el POS A es al menos parcialmente funcional al nivel de sus extremidades (inicialmente portador de funciones hidroxilo) por radicales de funcionalización R^{fo} vinculados al silano que forma retículo C. Los OH del precursor del POS A reaccionan con el R^{fo} del silano que forma retículo C, por condensación. El POS A se hace funcional según técnicas conocidas del experto en la técnica. Este POS A funcional corresponde a una forma estable en ausencia de

ES 2 290 287 T3

humedad, la masilla monocomponente aquí en cuestión. En la práctica, esta forma estable es la de la composición condicionada en cartuchos herméticamente cerrados, que serán abiertos por el operador en la utilización y que le permitirán aplicar la masilla en todos los soportes deseados.

5 El precursor hidroxilado A' del POS A funcional R^{fo} es un polidiorganosiloxano α,ω -hidroxilado de fórmula:



con R¹ y n tal como se menciona anteriormente en la fórmula (A).

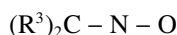
20 La posible resina POS B funcional R^{fo} se produce de la misma forma que el POS A funcional R^{fo}, por condensación con la silicona que forma retícula C portadora de radicales de funcionalización R^{fo}.

El precursor de la resina POS B funcional R^{fo} es una resina POS B' hidroxilada que responde a la definición anteriormente mencionada para B con la diferencia que una parte de los radicales R¹ corresponden a los OH.

25 La composición de masilla monocomponente según la invención puede ser del tipo ácido (acetoxi...) o aún del tipo neutro (oxima, alcoxi...).

30 Según una disposición preferida de la invención, la composición de masilla silicona monocomponente interesada es más bien de tipo neutro, por ejemplo oxima o alcoxi, lo que significa que los sustituyentes de funcionalización R^{fo} de las fórmulas A B y C son idénticos o diferentes, representando cada uno:

un resto oxima de fórmula:



con R³ que representa independientemente, un alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₈; un cicloalquilo en C₃ a C₈, un alcenilo en C₂-C₈, preferiblemente seleccionado en el grupo que comprende: metilo, etilo, propilo, butílico, vinilo, alilo;

40 y/o un resto alcoxi de fórmula:



45 con R⁴ que representa independientemente, un alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₈; un cicloalquilo en C₁ a C₈, preferiblemente seleccionado en el grupo que comprende: metilo, etilo, propilo, butílico y metiglicol, y b = 0 ó 1.

50 En efecto, se ha podido observar que los problemas de estabilidad en cartucho y de amarillamiento en presencia de biocida, son más agudos en el caso en el cual se tenga disposición de masillas siliconadas monocomponentes neutros de tipo oxima o alcoxi.

55 En un método preferido de realización de la invención, los sustituyentes de funcionalidad R^{fo} son de tipo alcoxi y responden a la fórmula OR⁴(OCH₂CH₂)_b - tal como se definió anteriormente y el catalizador de reticulación/endurecimiento G comprende al menos una sal de ácido carboxílico de Zr, Fe, Pb, Ba o Mn y/o al menos un derivado orgánico de titanio elegido en el grupo constituido por:

+ de los monómeros G1 de fórmula:



en la cual:

65 - los sustituyente R⁷, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical ramificado alquilo, lineal o ramificado en C₁ a C₁₂;

- c representa cero, 1 ó 2;

- con las condiciones según las cuales, cuando el símbolo c representa cero, el radical alquilo R^7 posee de 2 a 12 átomos de carbono, y cuando el símbolo c representa 1 ó 2, el radical alquilo R^7 posee de 1 a 4 átomos de carbono;

+ de los polímeros G2 que se derivan de la hidrólisis parcial de los monómeros de fórmula (G1) en la cual el símbolo R^7 tiene el significado antes citado con el símbolo c que representa cero.

Entre los auxiliares H o aditivos especialmente interesantes para la composición según la invención, se citará a los promotores de adherencia. Así la composición POS de masilla monocomponente según la invención puede incluir al menos a un promotor de adherencia H1 no nucleófilo en particular y no aminado, preferiblemente elegido entre los compuestos organosilícicos llevando a la vez:

(1) grupos hidrolizables vinculados al átomo de silicio y

(2) grupos orgánicos substituidos por radicales elegidos en el grupo de los radicales (met)acri, epoxi, y alcenilo, y más preferencialmente aún en el grupo que implica:

- el viniltrimetoxisilano (VTMS),

- el 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLIMO),

- el metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

- y sus mezclas.

Para detallar un poco más la naturaleza de los elementos constitutivos de la composición según la invención, es importante precisar que los substituyentes R^1 de los polímeros POS A funcionales, resinas B funcionales R^{fo} y polímeros D facultativos no funcionales son seleccionados en el grupo formado por:

- los radicales alquilos y halógenoalquilos que tienen de 1 a 13 átomos de carbono,

- los radicales cicloalquilos y halógenocicloalquilos que tienen de 5 a 13 átomos de carbono,

- los radicales alcenilos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono,

- los radicales arilos y halógenoarilos mononucleares que tienen de 6 a 13 átomos de carbono,

los radicales cianoalquilos cuyas cadenas alquilo tienen de 2 a 3 átomos de carbono, siendo particularmente preferidos, los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, n- hexilo, fenilo, vinilo y 3,3,3-trifluoropropilo.

Más concretamente aún, y con carácter no restrictivo, los substituyentes R^1 mencionados anteriormente para los polímeros POS A y D (facultativos) comprenden:

- los radicales alquilos y halógenoalquilos que tienen de 1 a 13 átomos de carbono tales como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, etil-2 hexilo, octilo, decilo, trifluoro-3,3,3 propilo, trifluoro-4,4,4-butilo, pentafluoro-4,4,4,3,3 butilo,

- los radicales cicloalquilos y halógenocicloalquilos que tienen de 5 a 13 átomos de carbono tales como los radicales ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, propilciclohexilo, difluoro-2,3 ciclobutilo, difluoro-3,4 metil-5 cicloheptilo,

- los radicales alcenilos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono tales como los radicales vinilo, alilo, buteno-2-ilo,

- los radicales arilos y halógenoarilos mononucleares que tienen de 6 a 13 átomos de carbono tales como el radical fenilo, tolil, xililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo,

- los radicales cianoalquilos cuyas cadenas alquilo tienen de 2 a 3 átomos de carbono tales como los radicales beta-cianoetilo y γ -cianopropilo.

- A título de ejemplos concretos de estructuras siloxilo D: $(R^1)_2SiO_{2/2}$ presentes en los diorganopolisiloxanos A funcional R^{fo} de fórmula (A) y en los diorganopolisiloxanos no reactivos D facultativos de fórmula (D), se puede citar:

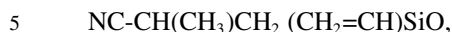
$(CH_3)_2SiO$,

$CH_3(CH_2=CH)SiO$,

$CH_3(C_6H_5)SiO$,

$(C_6H_5)_2SiO$,

ES 2 290 287 T3



10 Debe comprenderse que, en el marco de la presente invención, se puede utilizar como polímeros funcionales A de fórmula (A) una mezcla constituida de varios polímeros inicialmente hidroxilados y al menos en parte funcionales R^{fo} , que difieren entre ellos por el valor de la viscosidad y/o la naturaleza de los sustituyentes unidos a los átomos de silicio. Debe ser indicado además que los polímeros funcionales A de fórmula (A) pueden eventualmente comprender estructuras siloxilo T de fórmula $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ y/o estructuras siloxilos Q: $\text{SiO}_{4/2}$, en la proporción de a lo sumo un 1% (%) que expresan el número de estructuras T y/o Q para 100 átomos de silicio). Las mismas observaciones se aplican a los
15 polímeros D no funcionales y no reactivos D (facultativos) de fórmula (D).

El sustituyente R^1 de los polímeros funcionales A y de los polímeros no reactivos y no funcionales D (facultativos) ventajosamente utilizados, del hecho de su disponibilidad en los productos industriales, son los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, n- hexilo, fenilo, vinilo y 3,3,3-trifluoropropilo. Más ventajosamente, al menos 80% en número de
20 estos sustituyentes son radicales metilo.

Pueden ser introducidos polímeros funcionales A que tienen una viscosidad dinámica a 25°C que va de 1.000 a 1.000.000 mPa.s y, preferiblemente, va de 10.000 a 200.000 mPa.s.

25 Se trata de los polímeros no funcionales D (facultativos), presentan una viscosidad dinámica a 25°C que va de 10 a 200.000 mPa.s y, que preferiblemente va de 50 a los 150.000 mPa.s.

Los polímeros no reactivos y no funcionales D, cuando se les utiliza, pueden ser introducidos en totalidad o en varias fracciones y con varios estados o con una única fase de la preparación de la composición. Las posibles
30 fracciones pueden ser idénticas o diferentes en términos de naturaleza y/o de proporciones. Preferiblemente, D se introduce enteramente en una sola fase.

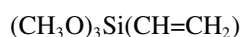
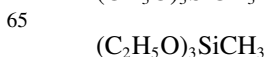
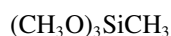
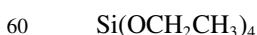
Como ejemplos de sustituyentes R^1 de las resinas POS B funcionalizadas R^{fo} que convienen o que se utilizan ventajosamente, se pueden citar los diversos radicales R^1 del tipo de los mencionados designados antes para los polímeros
35 funcionales A y los polímeros no reactivos y no funcionales D (facultativos). Estas resinas siliconas son polímeros poliorganosiloxanos ramificados bien conocidos cuyos métodos de preparación se describen en numerosas patentes. Como ejemplos concretos de resinas utilizables, se pueden citar las resinas MQ, MDQ, TD y MDT.

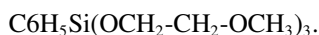
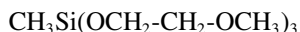
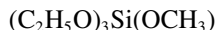
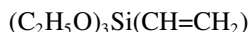
Preferiblemente, como ejemplos de resinas utilizables, se pueden citar las resinas POS B funcionales R^{fo} no que comprende, de estructura Q. De manera más preferencial, como ejemplos de resinas utilizables, se pueden citar las resinas TD y MDT funcionalizadas que comprende al menos un 20% en peso de estructuras T y que tiene un contenido ponderal en agrupación R^{fo} que van de 0,3 a 5%. De manera aún más preferencial, se utilizan resinas de este tipo, en la estructura de las cuales al menos 80% en número de sustituyentes R^1 son radicales metilo. Las agrupaciones
40 funcionales R^{fo} de las resinas B pueden ser llevadas por los estructuras M, D y/o T.

Por lo que se refiere a los POS A funcionales y que forman retícula C, se puede citar a título de ejemplo concretos de sustituyentes R^2 que convienen especialmente, los mismos radicales que los mencionados designados antes para el sustituyente R^1 de los polímeros funcionales A y polímeros no funcionales y no reactivos D.

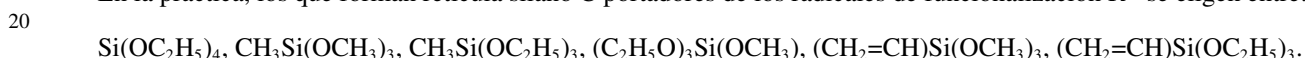
50 Se tratan sustituyen R^3 , R^4 , R^5 constitutivos de los radicales de funcionalización R^{fo} , se mencionará que los radicales alquilo en C_1 - C_4 , tales como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo y n-butílico, se comprobaron más especialmente apropiados.

Según el método preferido de realización de la composición según la invención, los radicales de funcionalización
55 R^{fo} son de tipo alcoxi y más preferencialmente aún son resultantes de que forman retícula silanos C elegidos en el grupo que comprende





En la práctica, los que forman retícula silano C portadores de los radicales de funcionalización R^{fo} se eligen entre:



Según una característica notable de la invención, la composición puede incluir un catalizador de funcionalización, en presencia del cual se desarrolla la reacción de los precursores hidroxilados A' y de los precursores hidroxilados B' con los que forman retícula C, que conducen al POS A y a la resina B respectivamente.

Este catalizador de funcionalización puede seleccionarse ventajosamente entre los siguientes compuestos:

- el acetato de potasio (véase US-A-3 504 051),
- los distintos óxidos mineral (véase FR-A-1 495 011),
- los carbamatos (véase EP-A-0 210 402),
- la litina (véase EP-A-0 367 696),
- la soda o la potasa (véase EP-A-0 457 693).

En ciertos casos, puede ser necesario neutralizar el catalizador de funcionalización. Así pues, tratándose de la litina, se pueden emplear para tal efecto numerosos productos, como, por ejemplo:

- del tricloroetilfosfato,
- del dimetilvinilsiliconalacetato,
- un sililfosfato del tipo de los descritos en la patente francesa FR-B-2 410 004,
- o un sílice de precipitación o combustión.

Se recomienda, en el marco de la presente invención, utilizar como catalizador de funcionalización: la litina, de fórmula LiOH o $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Preferiblemente, se utiliza en solución en al menos un alcohol alifático H_2 que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y que se definirá con más detalle en lo sucesivo.

Se aplica una cantidad eficaz de catalizador de funcionalización, es decir, una cantidad tal que la velocidad de reacción de funcionalización sea la más elevada posible, en particular, utilizando $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ como agente de funcionalización que no es otro más que el que forma retícula C. En la mayoría de los casos, se utiliza de 0,001 a 5 moles de catalizador para 1 mol de agrupaciones silanoles ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) aportadas, por una parte, por el (o los) precursores (s) A' del (o de los) polímero (s) funcionalizado (s) A y, por otra parte, por el (o los) precursores B de la (o de las) resina (s) funcionalizada (s) B. En el caso preferido que hace llamar a la litina, se utiliza de 0,005 a 0,5 moles de LiOH para 1 mol de agrupaciones silanoles de A' o B'.

La carga mineral F puede estar constituida por sílice amorfa bajo forma de un sólido. El estado físico en el cual se presenta la sílice es indiferente, es decir dicha carga puede presentarse bajo forma de polvo, micropérlas, gránulos o bolas, en cuanto esta carga se dispersa suficientemente en el seno de las composiciones según la presente invención, de manera que alcance el objetivo deseado de translucidez. Como sílice amorfo susceptible de aplicarse en la invención, convienen todas las sílices precipitadas o pirogenadas (o sílices de combustión) conocidas del experto en la técnica. Por supuesto, se pueden utilizar también cortes de diferentes sílices. Se prefieren los sílices de precipitación en forma

ES 2 290 287 T3

de polvo, los sílices de combustión en forma de polvo o sus mezclas; su superficie específica BET es generalmente superior a 40 m²/g y, preferiblemente, incluida injerto 100 y 300 m²/g; a título más preferencial, se utilizan los sílices de combustión en forma de polvo.

5 Según una alternativa, la carga F puede estar constituida, más allá de los sílices, por cargas blancas opacificantes, como carbonatos de calcio, óxidos de titanio o aluminio, incluso por negros de humos.

En la práctica, las cargas F pueden presentarse en forma de productos mineral y/u orgánicos más groseramente divididos, de diámetro de particular medio superior a 0,1 micrón; entre las cargas preferidas figuran el cuarzo triturado,
10 los sílices de diatomeas, el carbonato de calcio, la arcilla calcinada, el óxido de titanio del tipo rutilo, los óxidos de hierro, cinc, cromo, circonio, magnesio, las distintas formas de alúmina (hidratada o no), el nitrato de boro, el litopón, el metaborato de bario, el polvo de corcho, el aserrín de madera, las ftalocianinas, las fibras minerales y orgánicas, los polímeros orgánicos (politetrafluorotileno, polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo).

15 Estas cargas pueden modificarse en superficie, y más especialmente las cargas de origen mineral, por tratamiento con los distintos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para este uso. Así estos compuestos organosilícicos pueden ser organoclorosilanos, diorganociclopolisiloxanos, hexaorganodisiloxanos, hexaorganodisilazanos o diorganociclo - polisilazanos (patentes FR 1.126.884, FR 1.136.885, FR 1.236.505, GB 1.024 234). Las cargas tratadas contienen, en la mayoría de los casos, de 3 al 30% de su peso de compuestos organosilícicos.

20 La introducción de las cargas tiene por objeto conferir buenas características mecánicas y reológicas a los elastómeros que se derivan del endurecimiento de las composiciones conformes a la invención. Se puede introducir una sola especie de cargas o mezclas de varias especies.

25 En combinación con estas cargas pueden utilizarse de pigmentos mineral y/u orgánicos así como agentes que mejoran la resistencia térmica (sales y óxidos de tierras raras tales como los óxidos e hidróxidos céricos) y/o la resistencia a la llama de elastómeros. Entre los agentes que mejoran la resistencia a la llama pueden citarse los derivados orgánicos halogenados, los derivados orgánicos del fósforo, los derivados del platino tales como el ácido cloroplátnico (sus productos de reacción con alcoholes, éter-óxidos), los complejos cloruro platinoso-olefinas. Estos pigmentos y agentes
30 representan juntos al menos un 20% del peso de las cargas.

Por lo que se refiere al catalizador de endurecimiento G, se pueden mencionar, a título ejemplos símbolos R⁴ en los derivados orgánicos del titanio G1 de fórmula (G1), los radicales: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butílico, isobutilo, hexilo, etil-2 hexilo, octilo, decilo y dodecilo.

35 Como ejemplos concretos de monómeros G1 de fórmula (G1), pueden citarse: el titanato de etilo, el titanato de propilo, el titanato de isopropilo, el titanato de butílico, el titanato de etil-2-hexilo, el titanato de octilo, el titanato de decilo, el titanato de dodecilo, el titanato de β -metoxietilo, el titanato de β -etoxietilo, el titanato de β -propoxietilo, el titanato de fórmula Ti[(OCH₂CH₂)₂OCH₃]₄. Los titanatos monómeros G1 más concretamente apreciados son los
40 productos siguientes, tomadas solas o en mezcla: el titanato de etilo, el titanato de propilo, el titanato de isopropilo, el titanato de butílico (n-butílico).

Como ejemplos concretos de polímeros G2 que proceden de la hidrólisis parcial de los titanatos monómeros, pueden ser citados: los polímeros G2 que proceden de la hidrólisis parcial de los titanatos de isopropilo, de butílico o
45 de etil-2 hexilo.

Los catalizadores de reticulación/endurecimiento G pueden también elegirse entre las sales de metales, y en particular entre las sales metálicas (circonio, hierro, plomo, manganeso por ejemplo) de ácidos carboxílicos como por ejemplo los ésteres zircónicos (US-A-4,525,565), el estearato de hierro, y los octoatos de plomo o cinc.

50 Según una característica preferida de la invención, la composición POS de masilla monocomponente que comprende:

- 100 partes en peso de diorganopolisiloxano (s) lineal (s) A funcionalizada (s) por R⁶⁰,
- 55 - 0 a 30, preferiblemente 5 a 15, partes en peso de resina (s) hidroxilada (s) B,
- 2 a 15, preferiblemente 3,5 a 7, partes en peso de reticulado (s) C,
- 60 - 0 a 30, preferiblemente de 5 a 20, partes en peso de diorganopolisiloxano (s) lineal (s) no funcionalizado (s) y no reactivo (s) D,
- 0,1 a 10, preferiblemente 1 a 5, partes en peso de biocida E,
- 65 - 2 a 40, preferiblemente 8 a 20, partes en peso de carga a base de sílice y/o de carbonato F,
- 0,3 a 5 preferiblemente 0,5 a 3 partes en peso de catalizador de reticulación/endurecimiento G, y

ES 2 290 287 T3

- 0 a 20 partes en peso de agente (s) auxiliar (s) promotor H1,
- 0 a 2 partes en peso de agente (s) auxiliar (s) H₂ constituido por un alcohol (s).

5 Como ya indicado *supra*, el agente auxiliar H puede ser un promotor de adherencia H1 eventualmente presente con altura de 0,1 a 10 partes en peso para cien partes en peso de polímeros A funcionales por radicales R^{fo}.

Este promotor de adherencia H1 es escogido entre los compuestos organosilícicos que llevan a la vez:

- 10
- grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio, y
 - grupos orgánicos substituidos por radicales elegidos en la familia de los radicales epoxi y alcenilo.

15 El empleo de un agente auxiliar H₂ constituido por un alcohol corresponde con una forma preferida de puesta en práctica del catalizador de funcionalización (en particular la litina) en forma de solución alcohólica: el alcohol H₂ elegido puede ser el metanol, el etanol, el isopropanol o una mezcla de estos alcoholes. En esta forma de realización la cantidad de catalizador de funcionalización utilizado se sitúa en el intervalo que va de 0,1 a 2 partes en peso, y preferiblemente de 0,2 a 1 parte en peso, para cien partes de polímero (s) funcionalizado (s) A.

20 Otros agentes auxiliares y aditivos H pueden incorporarse a la composición según la invención; éstos se eligen en función de las aplicaciones en que se utilizan dichas composiciones.

25 La composición silicona monocomponente según la invención está ventajosamente exenta de constituyentes susceptibles de interactuar con los biocidas de E juiciosamente seleccionados. Eso permite evitar la formación indeseable de coloración amarilla, garantizando al mismo tiempo la ausencia de proliferación de bacterias, mohos y hongos sobre la masilla silicona aplicada en ambientes húmedos y calientes. Así pues, la masilla guarda su aspecto de origen aceptable, por ejemplo translúcido o blanco. Este logro no se hace en detrimento de la estabilidad al almacenamiento en ausencia de agua de la composición silicona funcionalizada, ni en detrimento de su capacidad de reticular en presencia de agua y a temperatura ambiente para formar un masilla elastómero dotada con propiedades mecánicas convenientes

30 y que se adhieren sobre un buen número de apoyos como, por ejemplo, la madera, el vidrio, los metales como el aluminio, las materias sintéticas como del polimetacrilato de metilo, y los policarbonatos, los poliésteres, los policloruros de vinilo, las resinas melamineformol, las resinas epoxi y las resinas acrilonitrilebutadienoestireno.

35 Las composiciones conformes a la invención endurecen, en particular, a temperatura ambiente y a temperaturas incluidas entre 5 y 35°C en presencia de humedad. El endurecimiento (o la reticulación) se efectúa del exterior al interior de la masa de las composiciones. Se forma en primer lugar, en superficie, una piel luego la reticulación se continúa en la masa.

40 Estas composiciones pueden emplearse para múltiples aplicaciones como el de adhesión en el sector de la construcción, el montaje y el encolado de materiales más diversos (metales; materias plásticas como, por ejemplo, el PVC, el PMMA; los cauchos naturales y sintéticos; madera; cartón; loza; ladrillo; vidrio; piedra; hormigón; elementos de albañilería), y esto tanto en el marco del sector de la construcción como en el de las industrias del automóvil, el electrodoméstico y la electrónica.

45 Según otro de sus aspectos, la presente invención tiene también por objeto un elastómero que no amarillea susceptible de adherir sobre distintos substratos y obtenido por reticulación y endurecimiento de la composición de masilla silicona monocomponentes descritos anteriormente.

50 Las composiciones organopolisiloxanos monocomponentes conformes a la presente invención se preparan al abrigo de la humedad operando en un reactor cerrado, provisto de una agitación, en el cual se puede si es preciso hacer el vacío, luego sustituido eventualmente el aire expulsado por un gas inerte anhidro, por ejemplo por nitrógeno.

55 Para esta preparación, se recomienda utilizar un equipo, que funciona según un método discontinuo o un método continuo, que permite:

- mezclar íntimamente a salvo de la humedad: en una etapa 1, los siguientes constituyentes: POS A' hidroxilado precursor del POS A funcionalizada R^{fo}, resina B' hidroxilado precursor de la resina POS B funcionalizada R^{fo}, resina C, catalizador de funcionalización, POS no funcionalizado y no reactivo D (facultativo); luego en una etapa 2, la mezcla de reacción de la etapa 1 completada por la adición de los constituyentes F, G, biocida E y aditivo H1 (facultativo); y
- 60 - de evacuar en una etapa las 3 materias volátiles presentes (polímeros de bajos pesos moleculares, alcohol formado durante la reacción de funcionalización, alcohol H₂ eventualmente utilizado).

65 A título de ejemplo de equipos, se pueden citar: los esparcidores lentos, los mezcladores a pala, con hélice, con brazo, con ancla, los mezcladores planetarios, los mezcladores con gancho, las extrusoras con tornillo único o a varios tornillos.

Cada una de las etapas aplicadas en esta preparación se conduce a una temperatura que se sitúa en el intervalo que va de 10 a 110°C. Preferiblemente, cada una de las etapas se conduce a una temperatura que va de 15 a 90°C.

ES 2 290 287 T3

La etapa 1 se conduce durante un período de tiempo suficiente (que va por ejemplo de 10 segundos a 10 minutos) para realizar una reacción de funcionalización completa o lo más cerca posible del grado máximo de funcionalización accesible en las condiciones operatorias elegidas.

5 La etapa 2 se conduce durante un período de tiempo suficiente (que va por ejemplo de 10 segundos a 30 minutos) para llegar a composiciones homogéneas.

10 La etapa 3 se conduce generalmente bajo una presión reducida comprendida entre $20 \cdot 10^2$ Pa y $900 \cdot 10^2$ PA, durante un período de tiempo suficiente (que va por ejemplo de 10 segundos a 1 hora) para evacuar todos los materiales volátiles.

15 La invención se comprenderá mejor con ayuda de los ejemplos que siguen que describen la preparación de fórmulas de masillas neutras de tipo oxima o alcoxi que comprenden antifúngicos y que presentan o no propiedades ventajosas de no amarillamiento y de estabilidad y que conducen a elastómeros reticulados que tienen buenas calidades mecánicas, según que respondan o no a la presente invención.

Ejemplos

20 En estos ejemplos, se prepara y se evalúan en términos de amarillamiento y propiedades mecánicas (dureza Shore) tres fórmulas de composiciones de masillas siliconadas monocomponentes:

(1) neutras (oxima) translúcidos: ejemplo comparativo 1;

25 (2) neutros alcoxi cargados: ejemplo comparativo 2;

(3) y neutros alcoxi translúcidos: ejemplo 3 según la invención.

30 Solo la masilla del ejemplo 3 satisface plenamente las propiedades esperadas de estabilidad al almacenamiento, de no amarillamiento, y de eficacia bactericida y fungicida.

Los antifúngicos que se seleccionaron de acuerdo con la invención, (eficaces y que tienen un perfil toxicológico favorable según las nuevas normativas sobre los biocidas), son los siguientes:

35 V N-octil-isotiazolina-3-ona (Ecoplast PA20 de Progiven, Vinyzène IT3020 DOP de Rhom y Haas...),

V di-cloro-N-octil-isotiazolina-3 (Ecoplast T20 de Progiven, Kathon 910SB de Rhom y Haas...),

40 V N-butil-benzisotiazolina-3-ona (Vanquish 100 d' Avecia), V 2- (4-tiazolil) benzimidazol (TK100), V diiodometil-p-tolil-sulfone (Amistoso 48 de Angus),

V Iodo-propinil N-butilcarbamato (Bionil A-285 de Troy, IBF8DOP de Akzo...).

45 Ejemplo comparativo 1

Masillas oxima translúcida

Preparación A

50 *Testigo sin antifúngico*

55 En un mezclador de tres palas de 1,5 litros, cargar 600 g de aceite polidimetilsiloxano α, ω hidroxilado de viscosidad 80.000 mPa.s, 249,75 g de aceite 47V1000. Mezclar luego añadir la mezcla de 38,4 g de metiloxima con 4,7 g de viniloxima. Mezclar durante 10 min. Introducir progresivamente 90,3 g de sílice de combustión y mezclar. Luego, añadir 19,8 g de aminopropil tri-etoxi silano (= silano AMEO de Degussa-Huels) y 0,3 g de catalizador diacetato de dibutilol estaño. Agitar algunos minutos al vacío.

Preparación B

60 Preparación idéntica con A añadiendo al final (con el silano) 1 g de TK100 de la sociedad Chemviron (o sea 0,1% en peso).

Preparación C

65 Preparación idéntica con A añadiendo al final 4 g de Vinyzène IT 3020 DOP de la sociedad Rhom y Haas (es decir alrededor del 0,4% en peso).

ES 2 290 287 T3

Preparación D

Preparación idéntica con A añadiendo al final 1 g de Amical 48 de la sociedad Angus (o sea alrededor del 0,1% en peso). Los resultados son dados en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

	A: Testigo	B	C	D
Antifúngico	Sans	TK100	Vinyzène IT 3020 DOP	Amical 48
Dureza Shore A inicial*	16	17	16	17
Dureza Shore A* tras 7 días 70°C	14	15	9	13
Índice de amarillo inicial**	- 1,75	0,33	- 0,49	0,22
Índice de amarillo** tras 7 días 100°C	5,2	12,2	15,3	17,2
* en 3 espesores de 2 mm, tras 7 días de reticulación a 23°C y 50% HR. ** medida en el espectrocolorímetro (Y1925), películas de 2 mm, tras 7 días de reticulación a 23°C y 50% de HR.				

Ejemplo comparativo 2

Masillas alcoxí cargado

Preparación E

Testigo sin antifúngico

En un mezclador de tres palas de 1,5 litros, cargar 630 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω hidroxilado de viscosidad 135.000 mPa.s, 210 g de aceite 47V1000. Mezclar luego añadir 30 g de viniltrimetoxisilano. Mezclar luego añadir 3,8 g de catalizador de funcionalización (LiOH, H₂O al 4% en el metanol). Introducir progresivamente 60 g de sílice de combustión y mezclar, luego 720 g de carbonato de calcio BLR³ de OMYA. Mezclar y añadir una mezcla de 8,2 g de β -aminoetil γ -aminopropil metildimetoxi silano (= silano 1411 de Huels), de 0,36 g de catalizador 2021 * y 4,5 g de Bréox B-225 de la sociedad INSPEC. Agitar algunos minutos al vacío.

* Catalizador 2021 = mezcla equimolar de dilaurato de dibutil estaño y de bisacetilacetato de dibutil estaño.

Preparación F

VINVZÈNE IT 3020 DOP

Preparación idéntica a la prueba testigo E, añadiendo después de la adición del carbonato BLR³, 8,3 g de antifúngico Vinyzène ITES 3020 DOP (o sea alrededor del 0,5% en peso).

Preparación G

Amical 48

Preparación idéntica a la prueba testigo E, añadiendo después de la adición carbonato BLR³, 3,4 g de antifúngico Amical 48 (o sea alrededor del 0,2% en peso).

Los resultados son dados en la tabla 2 a continuación:

TABLA 2

	E: testigo	F	G
Antifúngico	Sin	Vinyzène IT 3020 DOP	Amical 48
Dureza Shore A inicial*	20	No reticulado	14
Durez Shore A* tras 1 día 100°C	17	No reticulado	10
* en 3 espesores de 2 mm, tras 7 días de reticulación a 23°C y 50% de RH.			

ES 2 290 287 T3

Ejemplo 3

Masillas alcoxí según la invención

Preparación H

Testigo sin antifúngico

En un mezclador de tres palas de 1,5 litros, cargar 587 g de aceite polidimetilsiloxano α,ω hidroxilado de viscosidad 135.000 mPa.s, 150 g de aceite 47V100, 40 g de 47V100 000 y 66 g de resina MDTOH. Mezclar luego añadir 30 g de viniltrimetoxisilano. Mezclar luego añadir 3,8 g de catalizador de funcionalización (LiOH, H₂O al 4% en el metanol). Introducir progresivamente 95 g de sílice de combustión tratada D4 y mezclar. Añadir 15g de metacriloxipropiltrimetoxisilano y 13 g de titanato de butilo. Agitar algunos minutos al vacío.

Preparación I

Vanquish 100

Preparación idéntica a la prueba testigo H, añadiendo al final de la preparación, 2 g de antifúngico de Vanquish 100 (o sea alrededor del 0,2% en peso).

Preparación J

Ecoplast PA20

Preparación idéntica a la prueba testigo H, añadiendo al final de la preparación, 6,8 g de antifúngico Ecoplast PA20 (o sea alrededor del 0,68% en peso).

Preparación K

Ecoplast T20

Preparación idéntica a la prueba testigo H, añadiendo al final de la preparación, 6 g de antifúngico Ecoplast T20 (o sea alrededor del 0,6% en peso).

Preparación L

IBF8DOP

Preparación idéntica a la prueba testigo H, añadiendo luego, 15 g de antifúngico (o sea alrededor del 1,5% en peso).

Los resultados son dados en la tabla 3 a continuación.

TABLA 3

	H.testigo	I	J	K	L	M
Antifúngico	Sin	Vanquish 100	Ecoplast PA 20	Ecoplast T20	Kathon 910 SB	IBF8DOP
Dureza Shore A inicial*	21	21	20	21	20,5	20,5
Dureza Shore A inicial* 15 días 50°C	17,5	17	16,5	17,5	17	17,5
Índice de amarillo inicial**	-2,5	-1,6	-1,9	-1,8	-2,2	-2,2
Índice de amarillo** tras 10 días a 70°C	4,1	3,9	4,2	2,9	3,9	3,8
* en 3 espesores de 2 mm cada uno, tras 7 días de reticulación a 23°C y 50% de HR.						
** Medido en espectrocolorímetro (Y1925), películas de 2 mm, tras 7 días de reticulación a 23°C y 50% HR)						

Estas composiciones permiten obtener masillas con una actividad bactericida y antifúngica importante, que no amarillea y cuya estabilidad al almacenamiento es satisfactoria.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante tiene por objeto solamente ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europeo. Aunque el mayor cuidado se concedió a su concepción, errores u omisiones pueden excluirse y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos patentes citadas en la descripción

• EP 0034877 A [0004] [0008]

• FR 2421195 A [0005] [0008]

• JP 51606158 A [0008]

• JP 560038348 A [0008]

• EP 0799859 A [0010]

• JP 57096044 A [0012]

• EP 1035159 A [0013] [0013]

• FR 2715663 A [0014] [0015]

• US 3504051 A [0051]

• FR 1495011 A [0051]

• EP 0210402 A [0051]

• EP 0367696 A [0051]

• EP 0457693 A [0051]

• FR 2410004 B [0052]

• FR 1126884 [0058]

• FR 1136885 [0058]

• FR 1236505 [0058]

• GB 1024234 A [0058]

• US 4525565 A [0063]

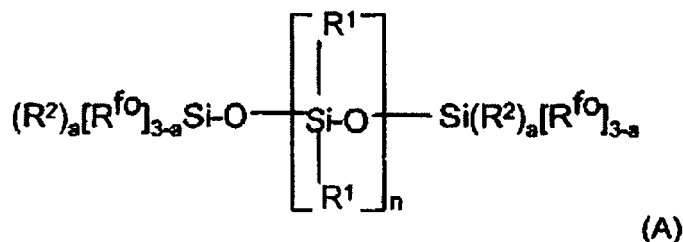
REIVINDICACIONES

1. Composición poliorganosiloxano (POS) monocomponente, estable al almacenamiento en ausencia de humedad y reticulante, en presencia de agua, en elastómero, que no amarillea y adherente, **caracterizada:**

* en que es ejemplo de agente nucleófilo (en particular, aminado) o contiene en cantidad inferior a 1000 ppm preferiblemente a 500 ppm con relación a la composición total;

* y porque comprende:

- A - al menos una poliorganopolisiloxano lineal reticulable A de fórmula:



en la cual:

- los sustituyentes R¹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no en C₁ a C₁₃, substituido o no substituido, alifático, cíclico o aromático;

- los sustituyentes R², idénticos o diferentes, representan cada uno un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no en C₁ a C₁₃, substituido o no substituido, alifático, cíclico o aromático;

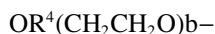
- los sustituyentes de funcionalización R^{fo}, idénticos o diferentes, representan cada uno:

• un resto oxima de fórmula:



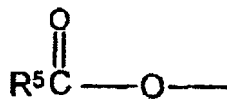
con R³ que representa independientemente, un alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₈; un cicloalquilo en C₃ a C₈, un alcenilo en C₂-C₈,

• un resto alcoxi de fórmula:



con R⁴ que representa independientemente un alquilo lineal o ramificado en C₁ a C₈; un cicloalquilo en C₃ a C₈ y b = 0 o 1;

• un resto acilo de fórmula:



con R⁵ que representa un radical monovalente hidrocarbonado saturado o no en C₁ a C₁₃, substituido o no substituido, alifático, cíclico o aromático,

- n tiene un valor suficiente para conferir al POS A una viscosidad dinámica a 25°C que va de 1.000 a 1.000.000 mPa.s;

- a es cero o 1;

- B - eventualmente al menos una resina poliorganosiloxano B funcionalizada por al menos un radical R^{fo} que responde a la definición dada *supra* y que presenta, en su estructura, al menos dos estructuras diferentes elegidas entre las de fórmulas (R¹)₃SiO_{1/2} (motivo M), (R¹)₂SiO_{2/2} (motivo D), R¹SiO_{3/2} (motivo T) y SiO₂ (motivo Q), siendo uno al menos uno de estas estructuras un motivo T o Q, los radicales R¹, idénticos o diferentes, que tienen los significados

ES 2 290 287 T3

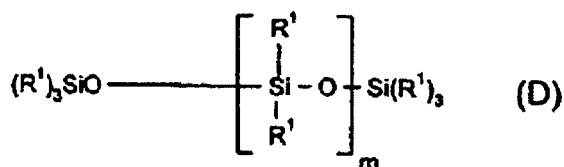
otorgados *supra* con respecto a la fórmula (A), que tiene la dicha un contenido ponderal en radicales funcionales R^{fo} que va de 0,1 a del %, siendo entendido que una parte de los radicales R^1 son radicales R^{fo}

- C - eventualmente al menos un que forma retícula C de fórmula:



- con R^2 , R^{fo} y a tal como se definió anteriormente,

- D - eventualmente al menos un polidiorganosiloxano D lineal no reactivo y no funcionalizado R^{fo} y de fórmula:



en la cual:

- los sustituyentes R^1 , idénticos o diferentes, tienen los mismos significados que los otorgadas antes para la poliorganosiloxano A de fórmula (A);

- m tiene un valor suficiente para conferir al polímero de fórmula (D) una viscosidad dinámica a 25°C que va de 10 a 200.000 mPa.s;

- E - al menos un biocida E elegido en el grupo que comprende N-octilisotiazolina-3-ona, di-cloro-N-octilisotiazolina-3, N-butilbenzisotiazolina-3-ona, yodo-propinil-N-butilcarbamato y sus mezclas;

- F - una carga mineral F, preferiblemente a base de sílice y/o de carbonato;

- G - una cantidad eficaz de un catalizador de reticulación/endurecimiento G elegido entre:

- las sales de metales elegidas en el grupo que comprende: Sn, Zn, Fe, Pb, Ba, Mn y Zr, preferiblemente en forma de monocarboxilatos y/o de dicarboxilatos,

- los derivados orgánicos del titanio,

- y sus mezclas;

- H - eventualmente al menos un agente auxiliar H no nucleófilo, preferiblemente no aminado.

2. Composición POS según la pretensión 1, **caracterizada** porque los sustituyentes de funcionalización R^{fo} de las fórmulas A, B y C idénticos o diferentes, representan cada uno:

- un resto oxima de fórmula:



con R^3 que representa independientemente, un alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_8 ; un cicloalquilo en C_3 a C_8 , un alcenilo en C_2 - C_8 , preferiblemente seleccionado en el grupo que comprende: metilo, etilo, propilo, butílico, vinilo, alilo;

- y/o un resto alcoxi de fórmula:



con R^4 que representa independientemente, un alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_8 ; un cicloalquilo en C_1 a C_8 , preferiblemente seleccionado en el grupo que comprende: metilo, etilo, propilo, butílico y metilglicol, y b = 0 o 1. 3.

3. Composición POS según la pretensión 1 ó 2, **caracterizada** porque el sustituyente de funcionalización R^{fo} son de tipo alcoxi y responden a la fórmula $OR^4(CH_2CH_2O)_b-$, tal como se define en las reivindicaciones anteriores y porque el catalizador de reticulación/endurecimiento G comprende al menos una sal de ácido carboxílica de Zr, FE, Pb, Ba o Mn y/o al menos un derivado orgánico del titanio elegido en el grupo constituido por:

ES 2 290 287 T3

+ de los monómeros G1 de fórmula:



en la cual:

- los sustituyentes R^7 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, en C_1 a C_{12} ;

- c representa cero, 1 ó 2;

- con las condiciones según las cuales, cuando el símbolo c representa cero, el radical alquilo R^7 posee de 2 a 12 átomos de carbono, y cuando el símbolo c representa 1 ó 2, el radical alquilo R^7 posee de 1 a 4 átomos de carbono;

+ de los polímeros G2 que se derivan de la hidrólisis parcial de los monómeros de fórmula (G1) en la cual el símbolo R^7 tiene el significado antes citado con el símbolo c que representa cero.

4. Composición POS según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque comprende al menos a un promotor de adherencia H1 no nucleófilo en particular y no aminado, preferiblemente elegido entre los compuestos organosilícicos llevando a la vez:

(1) grupos hidrolizables unidos al átomo de silicio y

(2) grupos orgánicos substituidos por radicales elegidos en el grupo de los radicales (met)acri, epoxi, y alcenilo, y más preferencialmente aún en el grupo que implica:

- el viniltrimetoxisilano (VTMS),

- el 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLIMO),

- el metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

- y sus mezclas.

5. Composición POS según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el sustituyente R1 de los polímeros POS A funcionales, de las resinas B funcionalizadas R^{10} y de los polímeros facultativos no funcionales y no reactivos D son seleccionados en el grupo formado por:

- los radicales alquilos y halógenoalquilos que tienen de 1 a 13 átomos de carbono,

- los radicales cicloalquilos y halógenocicloalquilos que tienen de 5 a 13 átomos de carbono,

- los radicales alcenilos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono,

- los radicales arilos y halógenoarilos mononucleares que tienen de 6 a 13 átomos de carbono,

- siendo especialmente preferido los radicales cianoalquilos cuyas cadenas alquilo tienen de 2 a 3 átomos de carbono, los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-hexilo, fenilo, vinilo y 3,3,3-trifluoropropilo.

6. Composición POS según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque los reticulados silanos C portadores de los radicales de funcionalización R^{10} se eligen entre: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

7. Composición POS según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque se utiliza un catalizador de funcionalización elegido en el grupo que comprende:

- el acetato de potasio (véase US-A-3 504 051),

- los distintos óxidos mineral (véase FR-A-1 495 011),

- los carbamatos (véase EP-A-0 210 402),

- la litina (véase EP-A-0 367 696),

- la soda o la potasa (véase EP-A-0 457 693),

siendo más especialmente recomendada la litina de fórmula LiOH o LiOH , H_2O .

ES 2 290 287 T3

8. Composición POS según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque comprende:

- 100 partes en peso de diorganopolisiloxano (s) lineal (s) A funcionalizada (s) por R^{fo} ,

- 0 a 30, preferiblemente 5 a 15, partes en peso de resina (s) hidroxilada (s) B,

- 2 a 15, preferiblemente 3,5 a 7, partes en peso de reticulante (s) C,

- 0 a 30, preferiblemente de 5 a 20, partes en peso de diorganopolisiloxano (s) lineal (s) no funcionales y no reactivo (s) D,

- 0,1 a 10, preferiblemente 1 a 5, partes en peso de biocida E,

- 2 a 40, preferiblemente 8 a 20, partes en peso de carga a base de sílice y/o de carbonato F,

- 0,3 a 5, preferiblemente 0,5 a 3, partes en peso de catalizador de reticulación/endurecimiento G, y

- 0 a 20 partes en peso de agente (s) auxiliar (s) promotor H1,

- 0 a 2 partes en peso de agente (s) auxiliar (s) H₂ constituido por un alcohol (s).

9. Elastómero que no amarillea susceptible de adherirse sobre distintos sustratos y obtenido por reticulación y endurecimiento de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.