

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

469269

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	18005/77		29 de abril de 1977		Inglaterra

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para la obtención de compuestos de organosilicio.

71	SOLICITANTE (S)
	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

72	INVENTOR (ES)
	JAMES DEREK BIRCHALL. JOHN GERARD CAREY.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Jose Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de materiales poliméricos mejorados, que resultan de utilidad en la fabricación de productos de caucho vulcanizados mejorados.

5 Es conocido que los productos útiles en la fabricación de productos de caucho se pueden preparar mediante sili-  
lación de polímeros insaturados. De este modo, en la Patente  
USA No. 3.759.869 de Skeist, se describe que los polímeros si-  
lilados pueden utilizarse como agentes aglomerantes para faci-  
10 litar la unión de vulcanizados de caucho a un sustrato tal  
como vidrio.

Igualmente, en las solicitudes británicas copen-  
dientes Nos. 12618/77 y 12619/77 se describen nuevos polímeros  
sililados y composiciones a base de los mismos, que son de  
15 utilidad para la producción de productos de caucho vulcaniza-  
dos mejorados que utilizan una carga silícea. Estos polímeros  
sililados comprenden materiales en los cuales el grupo sililo  
contiene uno o dos grupos reactivos (por ejemplo, grupos alcoxi)  
en contraste con los polímeros de Skeist que contienen tres  
20 de tales grupos reactivos en el grupo sililo.

Se ha encontrado ahora  
que la utilización de polímeros sililados como agentes  
poliméricos de acoplamiento para mejorar las propiedades de los  
cauchos cargados con sílice, puede aumentarse mediante sulfura-  
25 ción de dichos polímeros sililados. El mecanismo de esta sulfu-  
ración no es del todo claro, pero se cree (sin por ello limitar  
la invención) que la sulfuración introduce átomos de azufre  
reactivo en la estructura molecular de los polímeros sililados

de la cadena polimérica, cuyos átomos de azufre reactivos facilitan la formación deseada de uniones entre el polímero sililado y la matriz de caucho durante el proceso de vulcanización.

5 De acuerdo con la invención, se proporcionan materiales poliméricos mejorados, útiles como agentes de acoplamiento para cargar cauchos vulcanizables con cargas silíceas, que comprenden un polímero orgánico que tiene azufre en combinación química con la cadena carbonada del polímero, conteniendo  
10 también grupos sililo unidos a la cadena carbonada del polímero.

Los productos de esta invención se pueden preparar a partir de un polímero orgánico insaturado mediante las dos etapas de sulfuración (es decir, introducción del azufre  
15 químicamente combinado) y sililación en cualquier orden, si bien es preferible llevar a cabo la sulfuración como segunda etapa debido a que resulta más conveniente y a que cualquier azufre que permanezca en el producto puede dejarse en el mismo para que sirva como parte del azufre requerido para la ulterior  
20 vulcanización de las composiciones de caucho cargadas finales.

Debe entenderse que las dos operaciones de sulfuración y sililación pueden usar conjuntamente toda la insaturación disponible en el polímero orgánico empleado como material de partida pero en muchos casos (en función de los grados  
25 conseguidos de sulfuración y sililación) existirá insaturación residual en el producto final.

De este modo, y según esta invención, se proporciona igualmente un procedimiento para la producción de los citados materiales poliméricos mejorados, que comprende calentar  
30 un polímero sililado orgánico insaturado con azufre, al objeto

de introducir la proporción deseada de azufre químicamente combinado.

El polímero sililado orgánico, insaturado, útil en este proceso, se puede preparar por distintas vías, incluyendo:

5

- (a) copolimerización de silanos etilénicamente insaturados con uno o más dienos, opcionalmente en presencia de monómeros copolimerizables.
- (b) sililación de un polímero orgánico etilénicamente insaturado por reacción con un hidrosilano (es decir, un compuesto que contiene el grupo Si-H en su estructura), al objeto de introducir los grupos sililo deseados;
- (c) interacción del denominado "polímero vivo" de un dieno alifático (por ejemplo, polibutadieno preparado por polimerización de butadieno con un catalizador de litio metálico, que en consecuencia tiene su cadena polimérica terminada por átomos de litio) con un halo- o alcoxi-silano, al objeto de introducir los grupos sililo deseados.

10

15

20

Las reacciones generales anteriores (a), (b) y (c) se conocen en la técnica y pueden llevarse a cabo de forma conocida.

25

La espina dorsal del polímero orgánico insaturado de estos productos es más convenientemente una estructura de polímero hidrocarbonado, aunque pueden tolerarse sustituyentes siempre y cuando sean inertes.

30

Los polímeros sililados orgánicos insaturados útiles como materiales de partida, pueden tener diversos pesos moleculares, que se describen más convenientemente haciendo referencia al peso molecular del polímero orgánico insaturado no sililado a partir del cual puede considerarse como derivado.

De este modo, el peso molecular de la porción de polímero orgánico insaturado del polímero sililado deberá ser de al menos 100 y normalmente no deberá ser superior a 10.000 (aunque pueden emplearse, si se desea, mayores pesos moleculares), pero con preferencia es del orden de 500 a 5.000.

El polímero orgánico sililado insaturado puede derivarse de diversos monómeros principales, al menos uno de los cuales es un dieno, independientemente de la vía particular elegida para su preparación. El dieno más común para esta finalidad es butadieno, aunque si se desea, también se pueden utilizar otros (por ejemplo isopreno). El dieno o dienos pueden copolimerizarse con diversos monómeros copolimerizables, de forma bien conocida, por ejemplo monoolefinas tales como etileno, propileno y mezclas de las mismas.

El grado de sililación del polímero sililado orgánico insaturado puede ser cualquier grado que oscile desde aquel correspondiente a un grupo sililo en la molécula hasta el correspondiente a una elevada proporción (por ejemplo 50% e incluso más) de unidades monómeras, a partir de las cuales se forma el polímero, portadoras de un grupo sililo. El material sililado deberá tener un grado de insaturación por lo menos suficiente para asegurar que la etapa de sulfuración deseada pueda realizarse con una facilidad razonable. Se necesita un mínimo de un grupo sililo en cada cadena polímera y en relación con la utilidad de los productos en las composiciones de caucho vulcanizables, se ha encontrado que no es necesario un producto altamente sililado. Como norma, se ha encontrado que resulta costoso ir más allá de un grado de sililación correspondiente a un grupo sililo por cada 1.000 unidades del peso molecular aproximadamente (por ejemplo, cinco grupos sililo

sobre una espina dorsal polimérica de peso molecular 5.000), y aunque pueden emplearse mayores grados de sililación, se ha encontrado normalmente que se obtiene un valor extra insuficiente para justificar el costo. Puesto que no es fácil asegurar un producto sililado simple en el cual cada molécula esté sililada en el mismo grado deseado exactamente, es preferible que el grado medio o global de sililación corresponda a 1-10 grupos sililo aproximadamente por proporción molecular del polímero principal, ya que esto permite estadísticamente que practicamente todas las moléculas del polímero porten al menos un grupo sililo, sirviendo el exceso por encima de la proporción 1:1 para evitar que cualquier proporción apreciable del polímero permanezca sin sililar.

Los grupos sililo presentes pueden ser de la estructura  $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  en donde  $\text{R}_1$  es un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono o un derivado sustituido de dicho grupo (por ejemplo, portando como sustituyente un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi),  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son cada uno un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo como el representado por  $\text{R}_1$ , y  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  pueden ser iguales o diferentes.

El calentamiento del polímero orgánico insaturado, sililado, con azufre, se puede efectuar calentando los componentes en mezcla con un disolvente que los disuelve suficientemente para permitir la interacción. Disolventes adecuados para esta finalidad incluyen hidrocarburos (alifáticos o aromáticos), por ejemplo, benceno, tolueno, sileno, bencenos alquilados, hidrocarburos halogenados o mezclas de los anteriores. La elección del disolvente se efectua normalmente tomando como base la acción disolvente, pero también se tiene en cuenta

la falta de reactividad hacia los grupos sililo y el punto de ebullición que permite alcanzar las condiciones de calentamiento deseadas. El calentamiento debe efectuarse normalmente a temperatura no inferior a 80°C y con preferencia de por lo menos 120°C. El límite superior en cuanto a la temperatura se establece normalmente por la temperatura de descomposición del polímero sililado y por el punto de ebullición del disolvente; este límite se establece más convenientemente en unos 180°C aproximadamente, si bien pueden emplearse temperaturas superiores si así se desea. El tiempo de calentamiento puede variar según la temperatura usada y normalmente es de 2 a 20 horas, aunque pueden emplearse menores o mayores tiempos en función, en cierto grado, de la proporción de azufre que se desee introducir. Si se desea, la temperatura de calentamiento puede hacerse mayor utilizando presión superatmosférica, pero normalmente es más conveniente emplear disolventes que hiervan bajo presión ambiente.

El azufre utilizado para el proceso de esta invención puede ser muy convenientemente una forma cristalina soluble (por ejemplo, azufre monoclinico), pero pueden usarse otras formas de azufre, especialmente cuando las condiciones de calentamiento son superiores al punto de fusión de azufre y la forma inicial del azufre es entonces de poca importancia relativamente.

La sulfuración puede facilitarse también, si se desea, por la presencia de materiales conocidos en la técnica como catalíticamente activos para promover la reacción de azufre elemental con compuestos orgánicos, por ejemplo bases orgánicas, polisulfuros, tioles, ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos.

En general, las condiciones de reacción usadas dependerán en cierto grado del material de partida particular usado y de la posible presencia de un catalizador.

5 La proporción de azufre usado en el presente procedimiento no tiene porque corresponder necesariamente a la proporción a introducir en el polímero, ya que no todo el azufre puede reaccionar con el polímero. La cantidad que reacciona con el polímero es la que es importante para determinar las propiedades del producto sulfurado, pero cualquier azufre en  
10 exceso puede quedar en el producto al objeto de servir como azufre libre disponible para la reacción con un caucho vulcanizable en su utilización final.

Las proporciones de azufre a combinar con el polímero pueden variar considerablemente, de forma similar al  
15 grado en el cual puede variar la proporción de sililación. Lo que puede ser preferible es el empleo de una proporción correspondiente a por lo menos un grupo conteniendo azufre reactivo en la molécula; pueden estar también presentes proporciones mayores, por ejemplo correspondientes a un grupo conteniendo  
20 azufre reactivo por cada 1.000 unidades del peso molecular de la espina dorsal del polímero principal al cual se unen los grupos sililo y los grupos que contienen azufre. Como norma conveniente, la proporción de azufre combinado puede ser del orden de 1 a 10 (preferiblemente 2 a 8) proporciones atómicas  
25 de azufre por cada proporción molecular del polímero sililado.

La proporción de azufre usada en este procedimiento. (en contraposición con la proporción que se reacciona químicamente) puede variar considerablemente, en función de  
30 las condiciones usadas. Cuando las condiciones favorecen la sulfuración, solo es necesario añadir un exceso relativamente

pequeño de azufre, pero cuando las condiciones no son tan eficaces en el consumo de azufre, puede ser conveniente emplear un exceso relativamente grande. En consecuencia, y como norma, la proporción de azufre usado en el proceso es normalmente del orden de 1,15 a 4 veces la cantidad teóricamente requerida para combinarse químicamente en el producto.

Para llevar a cabo el tratamiento es suficiente normalmente mezclar simplemente los materiales de partida y disolvente y calentar estos conjuntamente durante un periodo adecuado. El periodo y temperatura de calentamiento puede encontrarse por simple experimentación, basada convenientemente en la observación de que el azufre sin reaccionar cristaliza de la solución al enfriar y que el calentamiento se puede continuar hasta que se retiene la proporción deseada de azufre en la solución y no se deposita tras enfriar la mezcla de reacción. La mezcla resultante se puede enfriar entonces dejándose cristalizar el azufre sin reaccionar para eliminarse a continuación (por ejemplo, mediante filtración o decantación) y el disolvente se puede separar por evaporación (con o sin separación del azufre en exceso sin reaccionar), de modo que se obtenga como residuo el polímero sililado y sulfurado. Este residuo es normalmente un líquido viscoso o pegajoso.

La forma en la cual el azufre está presente en el producto no es clara pero (sin limitarse a ninguna teoría en particular) se cree que está presente en forma de grupos sulfuro, polisulfuro o sulfhidrilo (-SH).

Si se desea, pueden añadirse otros aditivos eventualmente usados en las composiciones de caucho vulcanizadas finales, antes o durante esta etapa de evaporación del disolvente, especialmente si son solubles en el disolvente. Por

ejemplo, puede añadirse un aceite de procesado o un plástificante. Este aditivo puede modificar las propiedades del producto y hacer que sea de una manipulación más fácil (por ejemplo, menos viscoso).

5 De este modo, y por otra parte, la presente invención puede considerarse como abarcando a los productos de interacción de un polímero orgánico insaturado sililado y azufre.

10 Otro proceso para fabricar los productos de esta invención comprende sililar un polímero orgánico insaturado sulfurado.

15 Para este procedimiento, el polímero orgánico insaturado sulfurado se puede preparar a partir de azufre (o una fuente de azufre) y de un polímero orgánico insaturado, de forma sustancialmente similar a la descrita anteriormente para la sulfuración de un polímero sililado. El polímero insaturado empleado como material de partida puede ser en particular un polímero orgánico etilénicamente insaturado como anteriormente se ha especificado como material de partida para la  
20 vía (b) de las vías anteriores que conducen al polímero sililado útil en el primer procedimiento de esta invención.

25 Alternativamente, el polímero orgánico insaturado sulfurado puede prepararse tratando un "polímero vivo", tal y como se ha descrito detalladamente más arriba, con azufre o un haluro de azufre. Otro método comprende tomar el polímero orgánico insaturado principal y halogenarlo (muy convenientemente empleando cloro, bromo o una mezcla de ambos) y tratar entonces el producto halogenado con un hidrosulfuro, sulfuro o polisulfuro de un metal alcalino o metal alcalinotérreo; el  
30 grado de halogenación debe ser tal que proporcione el grado de-

seado de insaturación (para la ulterior sililación) y que corresponda con el contenido en azufre deseado, pudiéndose realizar convenientemente la reacción con el derivado sulfurado de metal alcalino o metal alcalinotérreo en un medio disolvente (homogéneo o heterogéneo) en el cual sea soluble el derivado de azufre empleado como fuente de azufre, por ejemplo en un medio mixto que comprende agua y/o un disolvente polar, por ejemplo un alcohol. El tiempo, la temperatura y las condiciones más adecuadas para el tratamiento, se pueden encontrar fácilmente por simple experimentación.

La sililación del polímero insaturado sulfurado se puede realizar de forma bien conocida en la técnica para la sililación de compuestos olefinicamente insaturados. De este modo, el polímero sulfurado se puede tratar con un hidrosilano de fórmula  $H-Si-R_1R_2R_3$  en donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  se definen como anteriormente. La sililación se puede llevar a cabo por calentamiento o, más convenientemente, mediante el empleo de catalizadores conocidos, entre los cuales los más conocidos son los compuestos de platino, por ejemplo compuestos simples inorgánicos de platino (más convenientemente ácido cloroplatínico) o diversos complejos de coordinación o derivados orgánicos del platino. La sililación se puede efectuar bajo condiciones convencionales de temperatura, presión y proporciones, y normalmente es más conveniente continuar la sililación hasta que se ha utilizado la totalidad del hidrosilano (lo cual se evidencia por la desaparición de la banda de absorción Si-H en el espectro de la mezcla de reacción). Si se desea, sin embargo, puede emplearse un exceso del hidrosilano, pudiéndose separar por evaporación el material sin reaccionar. La proporción usada del hidrosilano deberá ser tal que suministre la proporción de los

grupos sililo en la molécula del producto como se ha indicado anteriormente para el material preparado por el primer proceso descrito.

5 Los productos de esta invención son útiles para mejorar las composiciones poliméricas y especialmente las composiciones de caucho vulcanizado, conteniendo cargas silíceas.

10 De este modo, y según esta invención, se proporciona igualmente composiciones poliméricas vulcanizables mejoradas que comprenden (1) un polímero orgánico insaturado, sililado, sulfurado como anteriormente se ha definido, (2) un polímero vulcanizable, (3) una carga silícea y (4) azufre, junto con otros auxiliares y adyuvantes de la vulcanización conocidos o utilizados en la técnica de fabricación de productos poliméricos vulcanizados. El componente (2) sirve como polímero matriz de la composición y el componente (1) sirve como agente de acoplamiento.

20 El polímero vulcanizable puede ser cualquier polímero o mezcla de polímeros que sea vulcanizable, es decir curable con azufre. En especial se prefiere que sea un polímero elastomérico que puede ser un caucho natural o sintético, por ejemplo cauchos de butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo, poliisopreno y caucho natural y mezclas de los anteriores.

25 La carga silícea puede ser cualquier material, natural o sintético, conocido o de utilidad como carga. Químicamente puede ser sílice o un silicato o una mezcla de ambos; convenientemente, puede ser una sílice precipitada (preparada a partir de una solución de silicato sódico por métodos conocidos de precipitación) o la denominada "sílice ahumada" (preparada por combustión de tetracloruro de silicio en oxígeno o aire, de forma conocida). Físicamente, el material puede ser

30

tal que tenga un área superficial específica superior a  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  o un diámetro medio de partícula inferior a 100 nm.

5 El azufre se encuentra normalmente en forma de azufre en polvo y se puede añadir enteramente como tal o puede suministrarse una proporción en forma de azufre residual sin reaccionar en el producto (1), que permanece desde su preparación. Los auxiliares de vulcanización y otros adyuvantes, conocidos o utilizados en la técnica de producción de productos de caucho cargados con sílice, incluyen aceleradores y/o retardantes de la vulcanización, antioxidantes, antiozonantes, pigmentos, otras cargas, plastificantes, lubricantes y aceites de procesamiento y mezclas de los anteriores. Las proporciones de estos materiales pueden ser aquellas ya conocidas y utilizadas.

15 La proporción del polímero insaturado, sililado, sulfurado, es con preferencia de 0,1 a 20% en peso de la carga silícea, aunque pueden emplearse, si se desea, proporciones al margen de esta gama.

20 La proporción de la carga silícea puede variar considerablemente según los ingredientes particulares usados y según las propiedades deseadas. Normalmente, oscilará entre 50 y 50 partes por 100 partes en peso del polímero vulcanizable, aunque si se desea pueden usarse proporciones mayores o inferiores.

25 Las composiciones vulcanizables de esta invención pueden obtenerse por diversas vías. El método más simple consiste en mezclar los diversos componentes entre sí por medios convencionales, por ejemplo en un molino o mezclador. Sin embargo, es preferible producir el polímero insaturado, sililado, sulfurado, en una primera mezcla con el caucho vulcanizable o con la carga silícea. Dichas mezclas pueden realizarse con la

30

totalidad de dicho ingrediente o con solo una parte del mismo, suficiente para obtener el aditivo líquido viscoso en una forma más conveniente para la adición a la maquinaria convencional de combinación o mezcla de caucho.

5                   La mezcla de polímero sililado sulfurado con el polímero vulcanizable se puede realizar mezclando los ingredientes directamente. Las proporciones convenientes para esta finalidad dependerán de las propiedades físicas de los componentes particulares usados y de las propiedades consideradas  
10 como convenientes para las circunstancias particulares proyectadas por el usuario. En consecuencia, pueden variar considerablemente pero se pueden determinar fácilmente por simple experimentación.

15                   En el caso de que el polímero sililado sulfurado no haya sido aislado, se puede mezclar totalmente una forma de solución en la cual se prepara (según cualquiera de los procesos anteriormente descritos) con la proporción deseada de la carga silíceo, para separarse entonces el disolvente por evaporación, dejando una mezcla íntima de los componentes. Si se desea, parte del disolvente se puede separar antes de dicho mezclado, al objeto de simplificar el secado de la mezcla de carga. Igualmente, si se desea, en esta etapa pueden añadirse otros  
20 componentes, especialmente si los mismos son solubles en el disolvente usado (como por ejemplo en el caso de aceites de procesamiento o plastificantes) aunque normalmente es más conveniente añadirlos en la etapa normal de molturación. Las condiciones de mezcla y de evaporación del disolvente deberán elegirse bajo aquellas condiciones que reducen al mínimo la degradación del polímero sililado sulfurado o su reacción con la carga silíceo.  
25 Normalmente es deseable mantener la temperatura en esta etapa  
30 por debajo de 100°C.

Un procedimiento especialmente valioso y conveniente para la utilización de los productos de esta invención, comprende usar el polímero insaturado, sililado, sulfurado, en forma de una mezcla madre con carga silícea y preparar la composición de caucho vulcanizable a partir de:

- (1) la mezcla madre con carga silícea
- (2) más carga silícea, que puede ser la misma o diferente a la utilizada en la producción de la mezcla madre
- (3) el caucho vulcanizable
- (4) el azufre y otros auxiliares y adyuvantes de la vulcanización,

en proporciones adecuadas para dar las proporciones deseadas en la mezcla final.

Igualmente es valioso el procedimiento de mezcla de las composiciones a partir de:

- (1) la mezcla madre con caucho vulcanizable
- (2) más caucho vulcanizable, que puede ser el mismo o diferente del usado en la mezcla madre
- (3) carga silícea
- (4) el azufre y otros auxiliares y adyuvantes de la vulcanización

Si se desea, pueden usarse mezclas madre con el caucho y la carga, pero esto ofrece normalmente ciertas complicaciones que en la práctica no se requieren.

Las composiciones de caucho vulcanizable pueden vulcanizarse (curarse) por calentamiento de forma convencional, por ejemplo a temperaturas de 130 a 180°C.

En las composiciones de caucho vulcanizables de esta invención, el polímero orgánico insaturado, sililado, sulfurado, tiene la ventaja de actuar como plastificante o auxi-

liar de procesado en las etapas iniciales de mezclado, de modo que se facilite la mezcla de los componentes de la composición vulcanizable. Por otra parte, tiene la ventaja de que el efecto plastificante del aditivo no permanece en el producto vulcanizado final. La presencia de azufre químicamente combinado en los polímeros sulfurados y sililados de esta invención, favorece también la mejora de la unión de la carga al polímero matriz, particularmente al aumentar la exactitud con la cual se puede conseguir la unión deseada en una gama de componentes y condiciones diferentes.

Los productos vulcanizados tienen las ventajas de ofrecer características mejoradas de esfuerzo/deformación, en comparación con las que se pueden obtener a partir de cargas silíceas en ausencia de los agentes de acoplamiento.

La invención se ilustra, pero no se limita, por el siguiente ejemplo en el cual las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

#### EJEMPLO

Una solución de 13,4 g de metildietoxisilano en 20 ml de xileno, se añade a una solución de 54 g de polibutadieno (que tiene un peso molecular de 3.000 y un contenido en 1:2-vinilo de 31%) en 50 ml de xileno y a continuación se añaden 0,05 ml de una solución de ácido cloroplatínico (preparada disolviendo 1 g de ácido cloroplatínico en 10 ml de isopropanol).

La mezcla se calienta bajo una atmósfera de nitrógeno seco a 85-95°C hasta que ha reaccionado todo el silano, tal y como se demuestra por la desaparición de cualquier absorción atribuible al enlace Si-H en el espectro infrarrojo o de resonancia magnética nuclear (RMN). Esto requiere normalmente 2 horas aproximadamente.

El producto comprende una solución del polibutadieno sililado, en el cual los sustituyentes sililo son grupos metildietoxisililo.

5 El producto se sulfura entonces tomando la solución preparada como anteriormente se ha descrito y añadiendo a la misma 2,3 g de azufre monoclinico, tras lo cual se calienta la mezcla entera durante 10 horas a 140°C. Durante este tiempo, el disolvente se separa por evaporación (convenientemente en un evaporador rotativo) y el material residual se diluye con 100 ml de pentano, tras lo cual la mezcla resultante se deja reposar a temperatura ambiente durante 1 hora para permitir que precipite el azufre sin reaccionar. La solución se filtra entonces para recuperar el azufre insoluble; la cantidad recuperada es de 0,94 g, a partir de la cual se calcula que han reaccionado 1,36 g de azufre con el polibutadieno sililado.

15 Se repite el procedimiento empleando diferentes condiciones para la etapa de sulfuración (es decir, la etapa de calentamiento con azufre). Los resultados se ofrecen en la siguiente tabla:

20

Muestra	Condiciones de sulfuración		Azufre (gramos)		
	Temperatura	Tiempo	Añadido	Recuperado	Consumido
A	140°C	10 horas	2,3	0,94	1,36
B	140°C	20 horas	2,3	0,35	1,95
C	115°C	10 horas	2,3	1,7	0,6
25 D	115°C	20 horas	2,3	1,4	0,9

Los productos preparados como se ha descrito anteriormente se combinan con un caucho SBR y con un grado comer-

cial de carga de sílice precipitada (VN3 sílice, suministrado por I D Chemicals Ltd.), para producir composiciones vulcanizables que comprenden:

100 partes del caucho SBR

40 partes de la carga de sílice

5 partes de uno de los productos descritos anteriormente, como agente de acoplamiento,

y los aditivos convencionales (azufre, acelerador de la vulcanización, etc., requeridos para preparar la mezcla vulcanizable, y las composiciones se ensayan en un aparato "Instron".

Los resultados son los siguientes:

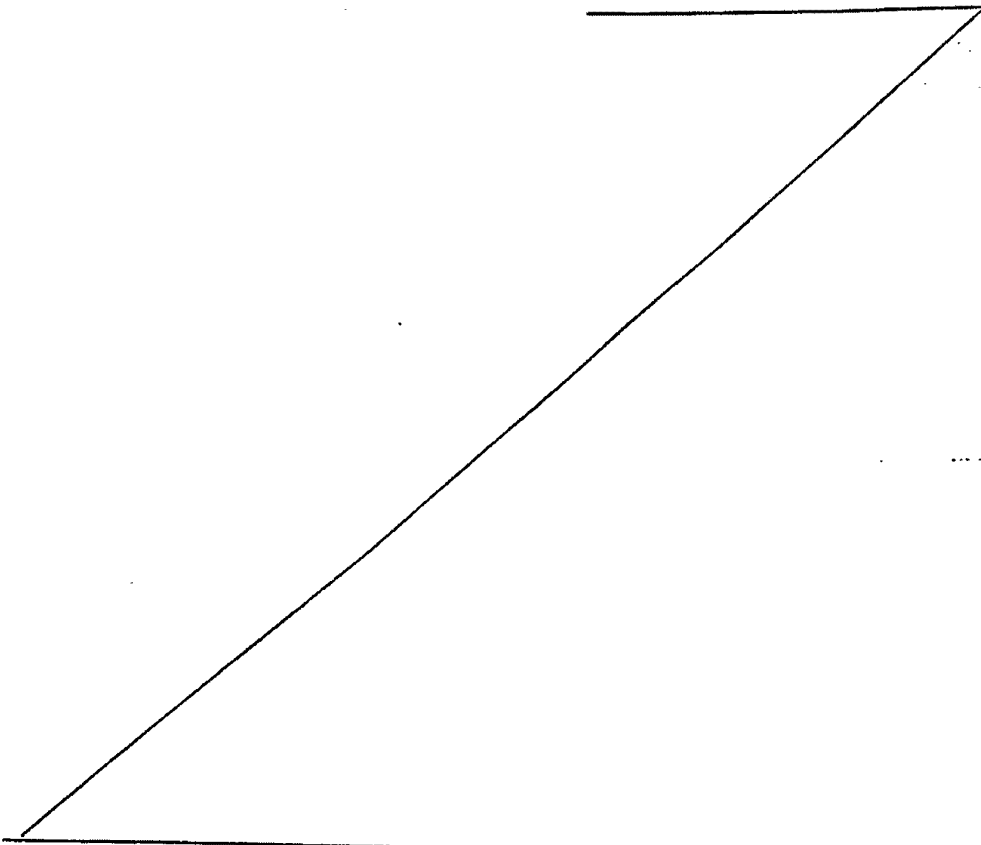
Agente de acoplamiento usado	A	B	C	D	Nada
Estado curado 95%	93	96	92	92	92
Tiempo curado 95% a 141°C	13,5	13,3	13,5	13,0	92
Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	66	71	65	64	47
Módulo al 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	34	35	34,5	35	20
Alargamiento (%)	195	197	188	182	306

Los ensayos se repiten con otras muestras de las mezclas vulcanizables, a una mayor temperatura, obteniéndose los siguientes resultados:

	Agente de acoplamiento usado	B	D	Nada
	Tiempo curado 95% a 160°C (minutos)	7	8	7
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	135-140	135-140	96
	Módulo al 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	102-103	100-102	30
5	Alargamiento (%)	400	400	670

10

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



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de  
órganosilicio, consistentes en materiales poliméricos que com-  
prenden un polímero orgánico que tiene azufre en combinación  
química con la cadena carbonada del polímero y que contiene tam-  
bién al menos un grupo sililo unido a la cadena carbonada del  
polímero; caracterizado porque comprende someter un polímero  
orgánico insaturado a tratamientos de sulfuración y sililación.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque comprende sulfurar un polímero orgánico, insatura-  
do, sililado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-  
terizado porque el polímero orgánico insaturado, sililado, se  
calienta con azufre.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-  
terizado porque el calentamiento con azufre se efectúa en presen-  
cia de un disolvente.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-  
terizado porque el calentamiento se efectúa a una temperatura  
superior a 80°C.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones 3 a 5, caracterizado porque el calentamiento con azufre  
se efectúa en presencia de un catalizador para la reacción de  
sulfuración.

25 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-  
ciones 3 a 6, caracterizado porque la proporción usada de azufre  
es de 1,15 a 4 veces la cantidad calculada y requerida para intro-  
ducir al menos un grupo conteniendo azufre por cada 1.000 unida-  
des del peso molecular del polímero orgánico insaturado principal.

Mc

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende sililar un polímero orgánico insaturado, sulfurado.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero orgánico insaturado, sulfurado, se obtiene por calentamiento con azufre de un polímero orgánico in saturado.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la sililación se efectúa por reacción con un hidrosilano representado por la estructura  $\text{HSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  en donde  $\text{R}_1$  es un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono o un derivado sustituido de dicho grupo;  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan cada uno un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo representado por  $\text{R}_1$ ; y  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  pueden ser iguales o diferentes.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el polímero orgánico tiene un peso molecular de hasta 10.000.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero orgánico tiene un peso molecular de 500 a 5.000.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el polímero orgánico se deriva de un dieno.

25 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el grado de sililación corresponde a 1-10 grupos sililo por proporción molecular del polímero orgánico principal.

14.- Procedimiento para la obtención de compuestos de organosilicio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

mCe

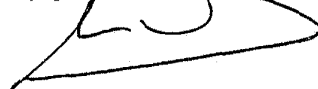
Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 16 ENE. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

~~J. M. GÓMEZ ARBO Y POMA~~

p. p. Firmador J. Suárez Siza



mE