

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 587 032

21 N° d'enregistrement national :

86 12225

51 Int Cl⁴ : C 08 G 77/40, 77/20; B 29 D 29/06; C 08 J
3/24 // C 07 C 143/72; B 29 K 83:00.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29 août 1986.

30 Priorité : US, 9 septembre 1985, n° 773,767.

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 13 mars 1987.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : Société dite : THE GOODYEAR TIRE &
RUBBER COMPANY. — US.

72 Inventeur(s) : Richard Michael D'sidocky.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

54 Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre.

57 Les caoutchoucs silicones ne peuvent normalement pas être vulcanisés avec du soufre. Pour cette raison, il a été jusqu'à présent difficile de co-vulcaniser des mélanges de caoutchoucs silicones et caoutchoucs diène en utilisant les agents de vulcanisation traditionnels à base soufre. Ce problème a fortement limité l'utilisation de mélanges de caoutchouc silicone et de caoutchouc diène dans de nombreuses applications. Cependant, cette difficulté peut être aisément surmontée en utilisant dans de tels mélanges les caoutchoucs silicones vulcanisables au soufre de la présente invention. On prépare ces caoutchoucs silicones vulcanisables au soufre en modifiant avec des N-chlorothiosulfonamides des caoutchoucs silicones contenant des restes de groupes vinyle.

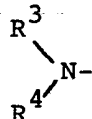
FR 2 587 032 - A1

Les caoutchoucs silicones offrent un ensemble unique de propriétés physiques souhaitables, telles qu'excellente résistance aux agents atmosphériques et à l'ozone, excellente stabilité thermique, très bon pouvoir glissant et
5 résistance aux basses températures. Toutefois, en raison de leurs propriétés mécaniques non satisfaisantes, les caoutchoucs silicones n'ont été jusqu'à présent utilisés que dans un nombre limité d'applications. On a pu préparer des mélanges de caoutchoucs silicones et de caoutchoucs diène qui mani-
10 festent de bonnes propriétés mécaniques ainsi que les propriétés hautement souhaitables de caoutchoucs silicones et qui seraient intéressants dans de nombreuses applications, si les caoutchoucs présents dans de tels mélanges pouvaient être co-vulcanisés avec des agents de vulcanisation à base
15 de soufre. Toutefois, les caoutchoucs silicones classiques ne peuvent pas être vulcanisés avec des agents de vulcanisation à base de soufre et, pour cette raison, la possibilité de fabrication et de co-vulcanisation de tels mélanges a été jusqu'à présent exclue.
20 En utilisant le procédé de la présente invention, il est possible de préparer un caoutchouc silicone vulcanisable au soufre. On peut par conséquent l'utiliser dans des mélanges avec des caoutchoucs diène et on peut le co-vulcaniser avec ceux-ci en utilisant des agents de vulcanisation courants à
25 base de soufre. Les vulcanisats constitués de tels mélanges

ont une combinaison de propriétés remarquablement adaptée pour l'utilisation dans divers produits, y compris bandes transporteuses et pneumatiques.

Plus précisément, la présente invention décrit un
 5 caoutchouc silicone vulcanisable au soufre, qui comprend le produit de réaction de (1) un caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle et (2) un N-chlorothio-

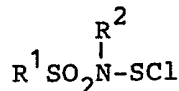
10
$$\text{R}^1\text{SO}_2\overset{\text{R}^2}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-SCl}$$
 dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-
 15 aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle R^1 est également choisi parmi des radicaux de formule



20 dans laquelle R^3 et R^4 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et halogéno-aryle, et dans laquelle R^3 et R^4 peuvent être réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(\text{CH}_2)_n-$, n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et

25 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6.

La présente invention décrit également un mélange élastomère comprenant (1) un caoutchouc silicone vulcanisable au soufre, qui comprend le produit de réaction de (a) un
 30 caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle et (b) un N-chlorothiosulfonamide possédant la formule développée



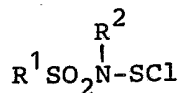
35 dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle

ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle
 ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-
 aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle
 R^1 est également choisi parmi des radicaux de formule

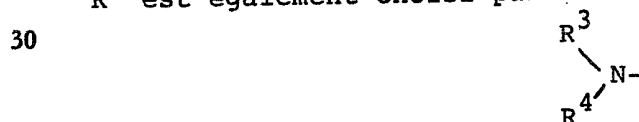


dans laquelle R^3 et R^4 sont choisis, indépendamment l'un
 de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et
 10 halogéno-aryle, et dans laquelle R^3 et R^4 peuvent être
 réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(CH_2)_n-$,
 n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et
 $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6,
 et (2) un ou plusieurs caoutchoucs diène.

15 En particulier, la présente invention décrit également
 une bande transporteuse qui comprend un mélange vulcanisé
 au soufre de (1) un caoutchouc silicone vulcanisable au
 soufre, qui comprend le produit de réaction de (a) un caout-
 chouc silicone contenant des restes de groupes vinyle et
 20 (b) un N-chlorothiosulfonamide possédant la formule déve-
 loppée



dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis parmi des groupes alkyle
 25 ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle
 ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle
 ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-
 aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle
 R^1 est également choisi parmi des radicaux de formule

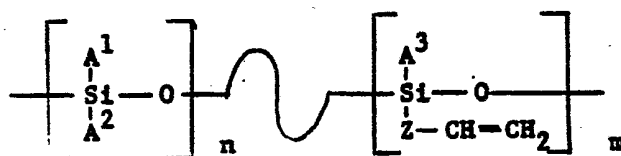


dans laquelle R^3 et R^4 sont choisis, indépendamment l'un
 de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et
 35 halogéno-aryle, et dans laquelle R^3 et R^4 peuvent être

réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(CH_2)_n-$, n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6; et (2) un caoutchouc nitrile.

- 5 Les caoutchoucs silicones, contenant des restes de groupes vinyle accrochés, qui peuvent être utilisés dans la fabrication des caoutchoucs silicones vulcanisables au soufre de la présente invention, possèdent généralement la formule développée

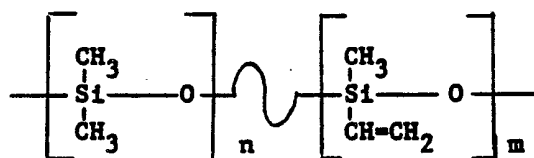
10



- 15 dans laquelle A^1 , A^2 et A^3 peuvent être identiques ou différents et sont choisis parmi des groupes alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle contenant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle contenant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes halogéno-aryle
- 20 contenant de 6 à 10 atomes de carbone, et des groupes phényle; Z représente un groupe alkylène contenant de 0 à 6 atomes de carbone; n et m représentent des nombres entiers et $\sim$ indique que la distribution des motifs répétitifs peut être aléatoire. Z peut représenter soit un groupe
- 25 alkylène à chaîne droite, soit un groupe alkylène à chaîne ramifiée. Au cas où Z représente un groupe alkylène contenant 0 atome de carbone, le groupe vinyle est fixé directement à l'atome de silicium (il n'y a en fait pas de groupe alkylène). Des exemples représentatifs de tels groupes alkylène
- 30 comprennent les groupes méthylène, éthylène et propylène. Normalement, A^1 , A^2 et A^3 représentent des groupes alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, ou des groupes phényle. A^1 , A^2 et A^3 sont de préférence des groupes méthyle ou des groupes phényle, les groupes méthyle étant particulièrement
- 35 préférés. Ainsi, un caoutchouc silicone contenant des groupes

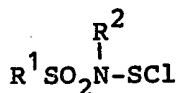
vinyle accrochés qui est particulièrement préféré pour être utilisé dans la présente invention, possède la formule développée

5

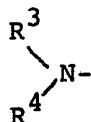


- 10 dans laquelle n et m représentent des nombres entiers et  indique que la distribution des motifs répétitifs peut être aléatoire.

Les N-chlorothio-sulfonamides que l'on utilise dans la présente invention pour modifier des caoutchoucs silicone
15 contenant des restes de groupes vinyle, de manière à les rendre vulcanisables au soufre, possèdent la formule développée



- 20 dans laquelle R¹ et R² sont choisis parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle
25 R¹ est également choisi parmi des radicaux de formule



- 30 dans laquelle R³ et R⁴ sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et halogéno-aryle, et dans laquelle R³ et R⁴ peuvent être réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(\text{CH}_2)_n-$, n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6.
35 Dans ces N-chlorothio-sulfonamides, R¹ et R² sont choisis

- de préférence parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, des groupes phényle, des groupes phényle mono-alkyle-substitués ayant de 7 à 10 atomes de carbone, et des groupes phényle dialkyle-substitués ayant de 8 à 11 atomes
- 5 de carbone. Encore mieux, R^1 et R^2 sont des groupes choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, phényle et p-chlorophényle. Dans les cas où R^1 et R^2 sont reliés par un radical de formule $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$, x est de préférence égal à 2.
- 10 Des exemples de radicaux appropriés pour R^1 sont ceux choisis parmi les groupes méthyle, tert-butyle, cyclohexyle, 2-eicosyle, benzyle, 2-(p-n-undécylphényl)-2-propyle, phényle, 1-naphtyle, p-tolyle, 3-éthyl-4-(n-dodécyl)phényle, p-chlorophényle et 3-chloro-4-(n-butyl)phényle.
- 15 On peut citer comme exemples de radicaux appropriés pour R^2 les groupes méthyle, tert-butyle, 1-eicosyle, cyclohexyle, benzyle, 1-(p-n-dodécylphényl)-1-éthyle, phényle, 1-naphtyle, m-tolyle, 3,4-di-(n-heptyl)phényle, p-bromophényle et 3-chloro-4-(n-butyl)phényle.
- 20 On peut citer comme exemples représentatifs de N-chloro-thio-sulfonamides qui peuvent être utilisés dans la présente invention:
- le N-chlorothio-N-méthyl-méthanesulfonamide,
 le N-chlorothio-N-méthyl-benzènesulfonamide,
 25 le N-chlorothio-N-méthyl-p-toluènesulfonamide,
 le N-chlorothio-N-éthyl-p-toluènesulfonamide,
 le N-chlorothio-N-méthyl-éthanesulfonamide,
 le N-chlorothio-N-phényl-p-toluènesulfonamide,
 le N-chlorothio-N-(2-propyl)-méthanesulfonamide,
 30 le N-chlorothio-N-(1-propyl)-p-chlorobenzènesulfonamide,
 le N-chlorothio-N-phényl-méthanesulfonamide,
 le N-chlorothio-N,N',N'-triméthylsulfamide,
 le N-chlorothio-N-méthyl-N',N'-(pentaméthylène)sulfamide,
 le N-chlorothio-N-méthyl-N',N'-diéthylsulfamide et
 35 le N-chlorothio-N-phényl-benzènesulfonamide.

Les chlorothiosulfonamides qui sont appropriés pour être utilisés dans la présente invention ont été décrits en détail, ainsi que leur préparation, dans la littérature des brevets. Par exemple, le brevet allemand 1 156 403, qui est
5 incorporé ici en totalité par référence, montre la préparation de chlorothiosulfonamides par réaction d'un sulfonamide avec S_2Cl_2 en présence d'un accepteur d'acide organique. Le brevet ouest-allemand 1 101 407 montre la préparation de chlorothiosulfonamides à partir de N,N'-dithiobis(sulfo-
10 namides) et de chlore ou de chlorure de sulfuryle. Les chlorothiosulfonamides de la présente invention peuvent être préparés par des techniques analogues.

Plusieurs techniques permettent de modifier avec un N-chlorothiosulfonamide le caoutchouc silicone contenant
15 des restes de groupes vinyle. Une de celles-ci fait intervenir l'addition du N-chlorothiosulfonamide à une solution du caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle dans un solvant organique inerte, tel que le chloroforme, l'hexane, le benzène ou le toluène. On préfère les solvants fortement
20 polaires, car ils augmentent la vitesse de formation du produit d'addition polymère. Par exemple, la formation du produit d'addition a lieu beaucoup plus rapidement lorsque l'on utilise comme solvant le chloroforme, que lorsque l'on utilise comme solvant l'hexane. On peut utiliser de façon avantageuse
25 un mélange d'un solvant non polaire avec un solvant fortement polaire. Par exemple, un mélange de 40 volumes d'hexane et 1 volume d'acide acétique peut conduire à une formation de produit d'addition nettement plus rapide que lorsque l'on utilise de l'hexane seul. En outre, la vitesse de formation
30 du produit d'addition peut apparemment être nettement améliorée par contact ou catalyse avec du chlorure de zinc anhydre.

Une deuxième technique comprend le gonflement d'une solution du chlorothiosulfonamide dans le polymère, en utilisant le même type de solvants. On choisit de préférence la
35 proportion solvant/polymère de telle manière que pratiquement

tout le solvant soit absorbé par le polymère. Pour cette opération, il est préférable de préparer d'abord le polymère en petits morceaux et d'ajouter ensuite le solvant.

Une troisième technique comprend l'incorporation par
5 malaxage direct du chlorothiosulfonamide dans le polymère,
au moyen d'un mélangeur interne (de type Banbury ou à extru-
sion) ou d'un mélangeur à rouleaux ouvert. Pour l'opération
de mélange direct, il est avantageux de mettre en suspension
10 ou en solution le chlorothiosulfonamide dans un milieu rela-
tivement inerte tel qu'une huile minérale ou une paraffine
chlorée, afin d'améliorer la dispersion et réduire au minimum
l'hydrolyse due à l'humidité de l'atmosphère.

On peut généralement effectuer l'addition du N-chloro-
thiosulfonamide, en solution ou par gonflement, à une tempé-
15 rature allant d'environ 10°C à environ 125°C, mais allant
de préférence d'environ 20°C à environ 80°C, la température
ambiante étant la plus commode et la plus pratique à utiliser
dans la plupart des cas. L'opération de mélange direct est
effectuée de préférence à la plus basse température qui est
20 compatible avec de bonnes caractéristiques de traitement
du polymère, allant normalement d'environ 60 à environ 130°C.

La quantité préférée de chlorothiosulfonamide qui est
ajoutée dépend de la nature particulière du caoutchouc sili-
cone à modifier, de la nature particulière des caoutchoucs
25 diène qui peuvent éventuellement être mélangés avec le caout-
chouc silicone modifié, du système particulier de vulcanisa-
tion qui doit être ultérieurement utilisé, et des caractéris-
tiques souhaitées du vulcanisat final. Le rapport molaire
du chlorothiosulfonamide utilisé aux groupes vinyle dans
30 le caoutchouc silicone qui est traité va généralement d'envi-
ron 0,1:1 à environ 1,2:1. On préfère en général que ce rap-
port aille d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1. Normalement,
on préfère en particulier utiliser un rapport molaire égal
à 1:1.

On peut mélanger les caoutchoucs silicones vulcanisables au soufre de la présente invention avec un ou plusieurs caoutchoucs diène, et les co-vulcaniser avec ceux-ci en utilisant un agent de vulcanisation à base de soufre. De tels
5 mélanges peuvent être conçus de manière à fournir une combinaison désirée de propriétés, qui ne pourrait pas être obtenue autrement. Cela est dû à ce que de tels mélanges peuvent mettre à profit les remarquables propriétés qui sont associées aux caoutchoucs silicones. La propriété la plus remarquable
10 qui est associée au caoutchouc silicone est peut-être sa grande résistance aux températures extrêmes. En fait, dans des conditions de fonctionnement normale, des températures aussi élevées que 316°C (600°F) et aussi basses que -101°C (-150°F) ont peu d'effet sur les propriétés physiques et électriques
15 de caoutchoucs silicones. A ces températures extrêmes, la résistance à la traction, la résistance à l'allongement et la résistance à l'abrasion des caoutchoucs silicones sont de loin supérieures à celles de la plupart des caoutchoucs à base organique. En outre, les caoutchoucs silicones ont une
20 remarquable capacité d'absorption d'énergie dans une large gamme de fréquences et de températures, qui leur confère une excellente capacité d'amortissement des vibrations. Cette propriété des caoutchoucs silicones les rend idéalement appropriés pour être utilisés dans des dispositifs d'amor-
25 tissement des vibrations. Les caoutchoucs silicone ont également d'excellentes résistances aux agents chimiques, aux moisissures, aux agents atmosphériques, et un remarquable pouvoir glissant.

La quantité de caoutchouc silicone vulcanisable au soufre
30 qui est utilisée dans de tels mélanges doit naturellement varier en fonction du type de caoutchouc diène qui est utilisé dans le mélange, et des propriétés désirées du caoutchouc vulcanisé au soufre qui est fabriqué. Cependant, ces mélanges doivent contenir normalement d'environ 2 à environ 98% en
35 poids de caoutchouc silicone, par rapport au poids total

des caoutchoucs utilisés dans le mélange (de tels mélanges contiennent d'environ 2 à environ 98% en poids de caoutchoucs diène). Les caoutchoucs diène qui peuvent être utilisés dans de tels mélanges contiennent des motifs répétitifs qui

5 dérivent d'un ou plusieurs monomères diène conjugués ou non conjugués. Ces polymères diène peuvent également contenir des motifs répétitifs qui dérivent d'autres monomères non saturés copolymérisables, tels que l'éthylène et le propylène. De même, ces caoutchoucs diène contiennent couramment des

10 motifs répétitifs qui dérivent d'un ou plusieurs monomères vinyliques aromatiques, tels que le styrène ou l'alpha-méthylstyrène. Dans la plupart des cas, les caoutchoucs diène qui sont utilisés dans les mélanges de la présente invention contiennent environ 50 à 100% en poids de monomères diène

15 et 0 à environ 50% en poids de monomères copolymérisables. Des exemples représentatifs de caoutchoucs diène qui peuvent être utilisés dans de tels mélanges comprennent le caoutchouc naturel, le polyisoprène synthétique, le caoutchouc nitrile, le polybutadiène et le caoutchouc styrène-butadiène.

20 Un mélange contenant environ 2 à environ 8% de caoutchouc silicone vulcanisable au soufre et environ 92 à 98% en poids de caoutchouc nitrile peut être utilisé avantageusement dans la fabrication de bandes transporteuses qui sont utilisées pour transporter du goudron de houille. On fabrique

25 normalement de telles bandes en n'utilisant que du caoutchouc nitrile, en raison de sa bonne résistance à l'abrasion. Cependant, le goudron de houille a tendance à adhérer à de telles bandes faites de caoutchouc nitrile. L'importance de ce problème particulier peut être diminuée dans une large

30 mesure par utilisation d'un mélange de caoutchouc silicone vulcanisable au soufre et de caoutchouc nitrile dans la fabrication de bandes pour le transport de goudron de houille. Cela est dû au fait que le caoutchouc silicone vulcanisable au soufre qui est utilisé dans le mélange donne à la bande

35 transporteuse un meilleur pouvoir glissant et réduit ainsi

dans une large mesure la tendance du goudron de houille à adhérer à la bande. De telles bandes transporteuses qui sont particulièrement conçues pour le transport du goudron de houille sont par ailleurs fabriquées essentiellement de la même façon que les bandes transporteuses classiques qui sont destinées au transport du goudron de houille. Naturellement, ces bandes qui sont constituées d'un caoutchouc nitrile et d'un caoutchouc silicone vulcanisable au soufre peuvent également contenir des éléments de renforcement, des agents anti-dégradation et d'autres agents chimiques désirés qui sont bien connus du spécialiste. De telles bandes transporteuses pour goudron de houille comprennent de préférence 94 à 96% en poids de caoutchouc nitrile et 4 à 6% en poids de caoutchouc silicone vulcanisable au soufre, par rapport à la quantité totale des caoutchoucs utilisés dans la bande transporteuse.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après. A moins d'indication contraire, les parties et les pourcentages sont donnés en poids.

Exemple 1

On a fait la synthèse du N-chlorothio-N-méthyl-p-toluène-sulfonamide dans un ballon de 100 ml, muni d'un réfrigérant de 15 cm de longueur. Un tube de verre pour l'arrivée d'azote était disposé au-dessous du centre du réfrigérant, de telle manière que la hauteur pouvait être réglée pour l'addition au-dessus ou au-dessous de la surface. On a introduit dans le ballon une perle pour régulariser l'ébullition, 22 g de N,N'-diméthyl-N,N'-dithio-bis(p-toluène-sulfonamide), 60 ml de dichlorométhane et 6,75 g de chlorure de sulfuryle. La solution jaune résultante a été doucement chauffée au reflux pendant 3 heures, sous azote qui était introduit lentement au-dessus de la surface du mélange. On a ensuite arrêté l'arrivée d'eau du réfrigérant, ce qui a conduit à une augmentation de la température, puis on a fait barboter

l'azote au-dessous de la surface du mélange pour faire évaporer une partie du dichlorométhane, afin d'assurer l'élimination de l'anhydride sulfureux formé en tant que sous-produit. On a ensuite refroidi la solution à la température ambiante, on l'a transférée dans une éprouvette graduée en verre, qui était munie d'un bouchon, pour réduire au minimum l'exposition à l'air, et on a déterminé que le volume total de la solution recueillie était de 52 ml. L'analyse chimique a permis en outre de déterminer que la solution formée était une solution 1,9 M de N-chlorothio-N-méthyl-p-toluène-sulfonamide.

Exemple 2

On a modifié un caoutchouc silicone, contenant des restes de groupes vinyle, en utilisant le N-chlorothio-N-méthyl-p-toluène-sulfonamide préparé dans l'exemple 1. L'appareil utilisé dans cette opération était un ballon de 1 litre à 3 tubulures, muni d'un agitateur à pale droite, d'un thermomètre et d'une entrée et d'une sortie pour l'azote. On a introduit dans le ballon 100 g du caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle (W-9605 fourni par Union Carbide) avec 150 ml de dichlorométhane. On a agité le mélange résultant, jusqu'à ce que le caoutchouc silicone soit dissous en donnant une solution facile à agiter. Afin de neutraliser toute trace d'acide chlorhydrique qui aurait pu résulter de l'hydrolyse de l'agent modificateur, on a ajouté à la solution 0,04 g de carbonate de calcium de qualité pigment (Multiflex[®] MM, fourni par Pfizer). On a ensuite ajouté à la solution 32 ml de l'agent modificateur N-chlorothio-N-méthyl-p-toluène-sulfonamide préparé dans l'exemple 1, sous forme d'une solution 1,9 M. On a agité vigoureusement le mélange résultant, puis on l'a laissé reposer pendant 20 heures à la température ambiante, sous azote. On a alors ajouté 0,5 ml de cyclohexane, puis on a mis la solution sous agitation pendant 1,5 heure pour éliminer par réaction tout excès d'agent modificateur. On a fait coaguler le caoutchouc

silicone modifié en mélangeant la solution obtenue avec 500 ml de méthanol. On a ensuite éliminé les solvants par décantation, puis on a lavé 2 fois le produit coagulé avec 100 ml de méthanol. On a placé le caoutchouc silicone modifié dans
5 un récipient en polyéthylène, puis on l'a séché pendant 20 heures dans une étuve à vide, à 60°C, avec aspiration de vide. Il n'y a pas eu de problème de formation de mousse. L'analyse par spectrométrie RMN a montré la présence de toutes les résonances attendues du produit d'addition, et pratique-
10 ment l'absence de groupes vinyle n'ayant pas réagi. Le mode opératoire utilisé a donc eu pour résultat la synthèse d'un caoutchouc silicone vulcanisable au soufre.

Exemple 3

On a ensuite combiné le caoutchouc silicone vulcani-
15 sable au soufre synthétisé dans l'exemple 2 avec du caoutchouc diène, afin de déterminer les caractéristiques de vulcanisation d'un tel mélange. Dans cette opération, on a combiné 10 parties du caoutchouc silicone vulcanisable au soufre qui avait été obtenu dans l'exemple 2 avec 50 parties
20 de caoutchouc naturel, 50 parties de cis-1,4-polybutadiène à poids moléculaire élevé, 1 partie d'acide stéarique, 1 partie d'un anti-oxydant, 3,5 parties d'oxyde de zinc, 1,7 partie de soufre, 1 partie d'un accélérateur sulfénamide et 0,1 partie de disulfure de tétraméthylthiurame (un accélé-
25 rateur secondaire). Les caractéristiques de vulcanisation de ce mélange sont indiquées dans le tableau I.

Exemple comparatif 1

Dans cette expérience, on a répété le mode opératoire utilisé dans l'exemple 1, excepté que l'on a remplacé
30 le caoutchouc silicone vulcanisable au soufre utilisé dans l'exemple 3 par un caoutchouc silicone courant. Les caractéristiques de vulcanisation de ce mélange sont indiquées dans le tableau I.

		<u>Tableau I</u>	
Caractéristiques de vulcanisation		Exemple 3	Exemple comparatif 1
5	M_H , dN.m	64	43
	M_L , dN.m	11,25	8
	$M_H - M_L$, dN.m	52,75	35
	T_{90} , minutes	14,0	4
	T_{25} , minutes	10,75	3,25
10	T_2 , minutes	8	3

Les propriétés rhéométriques indiquées dans le tableau I ont été déterminées à 150°C en utilisant un rhéomètre à disque oscillant Monsanto. On peut trouver une description de rhéomètres à disque oscillant dans 'Vanderbilt Rubber Handbook' édité par Robert O. Babbitt (Norwalk, Conn., USA, R.T. Vanderbilt Company Inc., 1978), p 583-591. L'utilisation de cet appareil à mesurer la vulcanisation et les valeurs normalisées obtenues d'après la courbe sont spécifiées dans ASTM D-2084. Une courbe de vulcanisation caractéristique, obtenue avec un rhéomètre à disque oscillant, est représentée à la page 588 de cette édition du manuel 'Vanderbilt Rubber Handbook'.

Dans un tel rhéomètre à disque oscillant, on soumet des échantillons de caoutchouc composite à une action de cisaillement oscillante, d'amplitude constante. On mesure le moment de torsion du disque oscillant noyé dans l'échantillon examiné, qui est requis pour faire osciller le rotor à la température de vulcanisation. Les valeurs obtenues en utilisant ce test de vulcanisation sont très significatives, car des variations de la nature du caoutchouc ou de la composition du mélange sont très facilement décelées.

On a utilisé les courbes de vulcanisation obtenues pour déterminer un minimum de moment de torsion (M_L), un maximum de moment de torsion (M_H), le temps, en minutes, nécessaire pour aboutir à une augmentation de 90% du moment de torsion (T_{90}), le temps, en minutes, pour aboutir à une augmentation

de 25% du moment de torsion (T_{25}), et le temps, en minutes, nécessaire pour aboutir à une augmentation du moment de torsion égale à 2 points (T_2).

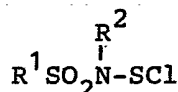
5 L'utilisation d'un caoutchouc silicone non modifié a donné une valeur rhéométrique très basse, indiquant un effet plastifiant, tandis que le caoutchouc silicone modifié préparé dans l'exemple 3 a montré une valeur beaucoup plus élevée, indiquant un état de vulcanisation plus élevé. Cet exemple comparatif montre clairement que le mélange préparé dans 10 l'exemple 3 a été co-vulcanisé. Le caoutchouc silicone modifié qui avait été préparé dans l'exemple 3 avait un effet retardateur sur le grillage du caoutchouc dans le mélange préparé, par comparaison avec le caoutchouc silicone non modifié utilisé dans l'exemple comparatif 1.

15 Le mélange vulcanisé préparé dans l'exemple 3 n'a pas montré de problèmes d'efflorescence de silicone, à l'opposé du mélange préparé dans l'exemple comparatif 1, qui présentait des gouttelettes de silicone à la surface du caoutchouc, après vulcanisation.

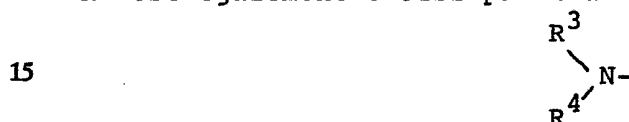
20 Il doit être bien entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre illustratif et non limitatif et que toutes variantes ou modifications peuvent y être apportées sans sortir pour autant du cadre général de la présente invention, tel que défini dans les revendications ci-annexées.

REVENDICATIONS

1. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre, caractérisé en ce qu'il est le produit de réaction de (1) un caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle et
 5 (2) un N-chlorothio-sulfonamide de formule

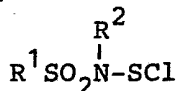


- dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle
 10 ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle R^1 est également choisi parmi des radicaux de formule

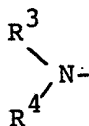


- dans laquelle R^3 et R^4 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et halogéno-aryle, et dans laquelle R^3 et R^4 peuvent être
 20 réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(\text{CH}_2)_n-$, n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6.

2. Mélange élastomère caractérisé en ce qu'il contient
 (1) un caoutchouc silicone vulcanisable au soufre, qui
 25 comprend le produit de réaction de (a) un caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle et (b) un N-chlorothiosulfonamide possédant la formule développée



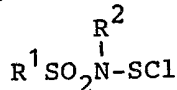
- 30 dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle
 35 R^1 est également choisi parmi des radicaux de formule



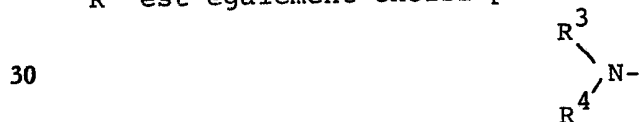
5 dans laquelle R^3 et R^4 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et halogéno-aryle, et dans laquelle R^3 et R^4 peuvent être réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(CH_2)_n-$, n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6; 10 et (2) un ou plusieurs caoutchoucs diène.

3. Mélange élastomère selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit mélange est sous forme d'un caoutchouc vulcanisé au soufre.

15 4. Bande transporteuse qui peut être utilisée en particulier pour le transport de goudron de houille, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange vulcanisé au soufre de (1) un caoutchouc silicone vulcanisable au soufre, qui comprend le produit de réaction de (a) un caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle et (b) un 20 N-chlorothiosulfonamide possédant la formule développée



25 dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis parmi des groupes alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone, et des groupes halogéno-aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et dans laquelle R^1 est également choisi parmi des radicaux de formule



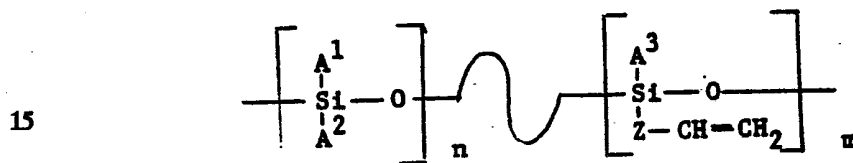
30 dans laquelle R^3 et R^4 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi lesdits groupes alkyle, aralkyle et halogéno-aryle, et dans laquelle R^3 et R^4 peuvent être 35 réunis pour représenter des radicaux choisis parmi $-(CH_2)_n-$,

-18-

n étant un nombre entier allant de 4 à 7, et
 $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$, x étant un nombre entier allant de 2 à 6;
 et (2) un caoutchouc nitrile.

5. Bande transporteuse selon la revendication 4, caractérisée en ce que R^1 et R^2 dans ledit N-chlorothio-sulfonamide sont choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, phényle et p-chlorophényle.

6. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit caoutchouc
 10 silicone contenant des groupes vinyle accrochés possède la formule développée



dans laquelle A^1 , A^2 et A^3 peuvent être identiques ou différents et sont choisis parmi des groupes alkyle contenant
 20 de 1 à 20 atomes de carbone, des groupes alkaryle contenant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes aralkyle contenant de 7 à 20 atomes de carbone, des groupes halogéno-aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone, et des groupes phényle; Z représente un groupe alkylène contenant de 0 à
 25 6 atomes de carbone; n et m représentent des nombres entiers et $\sim$ indique que la distribution des motifs répétitifs peut être aléatoire.

7. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 6, caractérisé en ce que R^1 et R^2 sont
 30 choisis parmi des groupes alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, des groupes phényle, des groupes phényle mono-alkyle-substitués contenant de 7 à 10 atomes de carbone, et des groupes phényle dialkyle-substitués contenant de 8 à 11 atomes de carbone.

8. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 7, caractérisé en ce que A^1 , A^2 et A^3 sont choisis parmi des groupes alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupes phényle.

5 9. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 8, caractérisé en ce que Z représente un groupe alkylène contenant 0 atome de carbone.

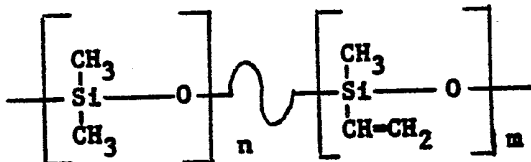
10 10. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 9, caractérisé en ce que A^1 , A^2 et A^3 sont choisis parmi des groupes méthyle et des groupes phényle.

11. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 6, caractérisé en ce que R^1 est choisi parmi les groupes méthyle, tert-butyle, cyclohexyle, 2-eicosyle, benzyle, 2-(p-n-undécylphényl)-2-propyle, phényle, 1-naphtyle,
15 p-tolyle, 3-éthyl-4-(n-dodécyl)phényle, p-chlorophényle et 3-chloro-4-(n-butyl)phényle, et dans lequel R^2 est choisi parmi les groupes méthyle, tert-butyle, 1-eicosyle, cyclohexyle, benzyle, 1-(p-n-dodécylphényl)-1-éthyle, phényle, 1-naphtyle, m-tolyle, 3,4-di-(n-heptyl)phényle, p-bromophényle
20 et 3-chloro-4-(n-butyl)phényle.

12. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit N-chlorothio-sulfonamide est choisi parmi
le N-chlorothio-N-méthyl-méthanesulfonamide,
25 le N-chlorothio-N-méthyl-benzènesulfonamide,
le N-chlorothio-N-méthyl-p-toluènesulfonamide,
le N-chlorothio-N-éthyl-p-toluènesulfonamide,
le N-chlorothio-N-méthyl-éthanesulfonamide,
le N-chlorothio-N-phényl-p-toluènesulfonamide,
30 le N-chlorothio-N-(2-propyl)-méthanesulfonamide,
le N-chlorothio-N-(1-propyl)-p-chlorobenzènesulfonamide,
le N-chlorothio-N-phényl-méthanesulfonamide,
le N-chlorothio-N,N',N'-triméthylsulfamide,
le N-chlorothio-N-méthyl-N',N'-(pentaméthylène)sulfamide,
35 le N-chlorothio-N-méthyl-N',N'-diéthylsulfamide et

le N-chlorothio-N-phényl-benzènesulfonamide.

13. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit caoutchouc silicone contenant des restes de groupes vinyle possède la formule développée



dans laquelle n et m représentent des nombres entiers et dans laquelle $\sim$ indique que la distribution des motifs répétitifs peut être faite au hasard.

14. Mélange élastomère selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit mélange comprend de 2 à 98% en poids dudit caoutchouc silicone vulcanisable au soufre et de 2 à 98% en poids d'un ou plusieurs caoutchoucs diène.

15. Mélange élastomère selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdits caoutchoucs diène sont choisis parmi le caoutchouc naturel, le polyisoprène synthétique, le caoutchouc nitrile, le polybutadiène et le caoutchouc styrène-butadiène.

16. Caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit N-chlorothio-sulfonamide est le N-chlorothio-N-méthyl-p-toluène-sulfonamide.

17. Bande transporteuse selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient de 92 à 98% en poids de caoutchouc nitrile et de 2 à 8% en poids de caoutchouc silicone vulcanisable au soufre.

18. Bande transporteuse qui peut être utilisée en particulier pour le transport de goudron de houille, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange vulcanisé au soufre de (1) le caoutchouc silicone vulcanisable au soufre selon la revendication 13, et (2) un caoutchouc nitrile.