

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 407**

51 Int. Cl.:

**C01B 17/02** (2006.01)

**C04B 28/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2008 E 08760512 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2155605**

54 Título: **Azufre modificado**

30 Prioridad:

**07.06.2007 EP 07109784**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.12.2015**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR THE HAGUE, NL**

72 Inventor/es:

**ANTENS, JANY BIRGITTA MARIA;  
HRISTOVA, DENKA GEORGIEVA;  
HAMELINK, CORNELIS y  
VERBIST, GUY LODE MAGDA MARIA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 553 407 T3**

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

**Azufre modificado****5 Campo de la invención**

La invención proporciona azufre modificado que puede ser utilizado para la fabricación de un producto de cemento de azufre que comprende azufre modificado como aglutinante. La invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la preparación de azufre modificado.

10

**Antecedentes de la invención**

Un producto de cemento de azufre generalmente se refiere a un producto que comprende al menos azufre y un material inorgánico particulado. Los ejemplos de los productos de cemento de azufre son cemento de azufre, mortero de azufre, hormigón de azufre y asfalto extendido con azufre. El asfalto extendido con azufre es asfalto, es decir, típicamente un producto agregado con un aglutinante que contiene una carga y una fracción de hidrocarburo residual, en donde parte del aglutinante ha sido sustituido por azufre, azufre generalmente modificado.

15

20

25

30

35

40

45

Para mejorar la durabilidad del producto de cemento de azufre, el azufre puede ser modificado con el fin de prevenir la transformación alotrópica del azufre sólido mediante la adición de un modificador de azufre en el proceso de preparación del producto de cemento de azufre. El azufre modificado se prepara típicamente mediante la mezcla de una porción del azufre con un modificador de azufre (también referido como plastificante de azufre). Tales modificadores son conocidos en la técnica. Los ejemplos de tales modificadores son polisulfuros o compuestos alifáticos o aromáticos que forman polisulfuros tras su mezcla con azufre. Los ejemplos de compuestos que forman polisulfuros son naftaleno o compuestos olefínicos tales como 5-etiliden-2-norborneno (ENB) o 5-vinil-2-norborneno (VNB), dicitropentadieno, limoneno o estireno. Usualmente se añaden modificadores en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 10% en peso basándose en el peso de azufre. El efecto del modificador de azufre es la introducción de poli-azufre en el azufre a granel. La presencia de poli-azufre influye en el comportamiento de cristalización del azufre y aumenta la estabilidad hacia conformaciones alotrópicas. En el documento WO2006134130 se describe un azufre modificado que comprende 5-etiliden-2-norborneno y/o 5-vinil-2-norborneno como modificador. El hormigón preparado usando el azufre modificado tiene una absorción de agua menor que el hormigón de azufre sin modificar. La resistencia a la compresión obtenida es comparable a la del hormigón sin modificar. El documento GB 2139202 describe el cemento de azufre y el hormigón de azufre en donde el azufre se modifica mediante la adición de dicitropentadieno.

Además de utilizar un modificador de azufre, se conoce el uso de organosilano como agente estabilizador en productos de cemento de azufre para mejorar la estabilidad al agua. Los agentes estabilizantes inhiben o al menos reducen la cristalización de azufre sobre la superficie del material inorgánico particulado. La adición del agente estabilizante, por tanto, da lugar a una cristalización retardada del azufre. En el documento US 4.164.428 por ejemplo, se describe una composición de azufre plastificado que comprende al menos 50% en peso de azufre, un plastificante de azufre, un agente de suspensión mineral particulado finamente dividido, y un agente estabilizante de organosilano. Se menciona que los organosilanos adecuados tienen la fórmula molecular general  $R-Si(OR')_3$ , en donde R' es un grupo alquilo de bajo peso molecular y R es un radical orgánico que tiene al menos un grupo funcional, por lo general unido al átomo de silicio por una cadena alquílica corta. Se menciona gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano como un organosilano preferido. Las desventajas de la utilización de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano son que es muy tóxico y que tiene un olor muy desagradable.

50

55

El documento WO 2007 065920, que es técnica anterior para la presente invención de acuerdo con el artículo 54(3) de EPC, describe un procedimiento para la preparación de un producto de cemento de azufre en donde un organosilano que contiene polisulfuro se mezcla con un material inorgánico particulado, permitiendo que el organosilano reaccione con el material particulado inorgánico. El azufre fundido se mezcla con el material inorgánico particulado, y la mezcla se solidifica. El documento WO 2008 148804, que fue presentado el mismo día que la presente invención, describe una pre-composición de cemento de azufre que comprende azufre y un organosilano que contiene polisulfuro.

**Compendio de la invención**

Ahora se ha encontrado que se puede preparar un azufre modificado que muestra estabilidad frente a conformaciones alotrópicas si el azufre se modifica con un organosilano que contiene polisulfuro que tiene al menos dos grupos organosililo. Además, el azufre modificado muestra cristalización retardada en presencia de una carga y/o producto agregado.

60

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un azufre que comprende azufre modificado y un organosilano que contiene polisulfuro en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 25% en peso basándose en el peso de azufre, en

cuyo azufre modificado la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanzan intervalo de 90 a 100% en peso del azufre modificado obtenido y en donde el organosilano que contiene polisulfuro tiene la fórmula molecular general:



en donde a es un número entero en el intervalo de 2 a 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a (2n+1).

La referencia en la presente memoria al azufre es a azufre no modificado o elemental. La referencia en la presente memoria a azufre modificado es a una composición de azufre que comprende azufre y un modificador de azufre.

Una ventaja del azufre modificado preparado utilizando un organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililo es que el organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililo también actúa como un modificador de azufre, es decir, influye en el comportamiento de cristalización del azufre y aumenta la estabilidad hacia conformaciones alotrópicas. Por lo tanto, es posible preparar un azufre modificado sin modificador de azufre adicional, mientras se logra el grado deseado de modificación de azufre.

Otra ventaja del azufre modificado preparado utilizando un organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililo en comparación con el uso conocido de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano como agente estabilizante es que la absorción de agua del cemento o del material compuesto de cemento-producto agregado preparado utilizando el azufre modificado como aglutinante es significativamente inferior.

Otra ventaja del azufre modificado de acuerdo con la invención en comparación con el azufre modificado preparado con el modificador de azufre más común, es decir, dicitopentadieno, es la menor toxicidad del organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililo. Como resultado, el procesamiento del organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililo en el azufre modificado es menos complicado que el procesamiento de dicitopentadieno.

Otra ventaja más del azufre modificado de acuerdo con la invención es que se puede utilizar como un producto concentrado de azufre modificado, es decir, una composición de azufre que comprende un contenido mayor que el necesario de azufre modificado. Tal concentrado se puede preparar fuera del sitio y se puede diluir con azufre elemental sin modificar hasta una concentración adecuada en la preparación de, por ejemplo, un cemento de azufre o cemento-producto agregado de azufre.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un azufre modificado de acuerdo con la invención, que comprende mezclar azufre y un organosilano que contiene polisulfuro en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 25% en peso basándose en el peso de azufre, en cuyo azufre modificado la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 90 a 100% en peso del azufre modificado obtenido y en donde el organosilano que contiene polisulfuro tiene la fórmula molecular general:



en donde a es un número entero en el intervalo de 2 a 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a (2n+1).

Se pueden producir un producto de cemento de azufre que comprende un material inorgánico particulado y un azufre modificado de acuerdo con la invención como aglutinante. El procedimiento para la preparación de un producto de cemento de azufre comprende:

1. (a) mezclar al menos un azufre modificado de acuerdo con la invención y un material inorgánico particulado a una temperatura a la que se funde el azufre para obtener un producto de cemento de azufre fundido; y
2. (b) solidificar el producto de cemento azufre fundido para obtener un producto de cemento de azufre.

### Descripción detallada de la invención

El azufre modificado de acuerdo con la presente invención comprende azufre y un organosilano que contiene polisulfuro. El organosilano que contiene polisulfuro es un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general:



En la fórmula molecular general (1), a es un número entero en el intervalo de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6. X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, preferiblemente un grupo halógeno, alcoxi, aciloxi o ariloxi, más preferiblemente un grupo alcoxi inferior, incluso más preferiblemente un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metoxi o etoxi. n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a (2n+1). Preferiblemente, n tiene el mismo valor que n' y m preferiblemente tiene el mismo valor que m'. Preferiblemente, m y m' son ambos 1 o 2, más preferiblemente tanto m como m' son 1. X es preferiblemente el mismo grupo hidrolizable que X'. Los organosilanos particularmente preferidos son bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil)disulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil)trisulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil)tetrasulfuro.

El azufre modificado de acuerdo con la invención comprende un organosilano que contiene polisulfuro de fórmula general (1). Este organosilano que contiene polisulfuro puede actuar como agente estabilizador y modificador de azufre. Por lo tanto, no hay necesidad de añadir cualquier otro modificador de azufre al azufre modificado. Preferiblemente, la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 90 a 100% en peso del azufre modificado, basándose en el peso del azufre modificado. Más preferiblemente, la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 95 a 100% en peso, preferiblemente 97 a 100% en peso, incluso más preferiblemente 99 a 100% en peso del azufre modificado obtenido. En particular se prefiere que el azufre modificado de acuerdo con la invención no comprende ningún modificador de azufre que no sea un organosilano que contiene polisulfuro de fórmula general (1). Se apreciará que el azufre en el azufre modificado de acuerdo con la invención puede obtenerse de cualquier fuente. Típicamente, el azufre será azufre elemental obtenido como subproducto de la desulfuración de petróleo bruto, gas natural o minerales. El azufre elemental puede comprender pequeñas cantidades de contaminantes típicamente en una concentración que varía desde unos pocos miligramos a unos pocos gramos por kilogramo, por ejemplo, mercaptanos.

El azufre puede comprender en el intervalo de 0,3 a 25% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 5% en peso un organosilano que contiene polisulfuro de acuerdo con la fórmula general (1), basándose en el peso del azufre en el azufre modificado. Una cantidad más pequeña, es decir, menos de 0,3% en peso, puede dar como resultado un efecto de modificación inferior al deseado, es decir, la prevención de la transformación alotrópica del azufre sólido. Una mayor cantidad de organosilano que contiene polisulfuro, es decir, por encima de 25% en peso, no puede disolver en el azufre y/o el azufre modificado obtenido de este modo. El azufre modificado obtenido de este modo puede ser en ese caso una composición heterogénea, que es menos adecuada como producto concentrado de azufre modificado.

Se apreciará que para que el organosilano que contiene polisulfuro actúe como agente estabilizador en presencia de una carga inorgánica o agregado es suficiente mezclar cantidades del organosilano que contiene polisulfuro en el intervalo de 0,01 a 0,2% en peso, basándose en el peso de carga inorgánica y/o agregado.

El azufre modificado de acuerdo con la invención se prepara mezclando azufre con un organosilano que contiene polisulfuro de fórmula general (1).

El azufre y el organosilano que contiene polisulfuro se mezclan en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 25% en peso basándose en el peso de azufre, en cuyo azufre modificado la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 90 a 100% en peso del azufre modificado obtenido.

El organosilano que contiene polisulfuro se puede mezclar con el azufre por cualquier medio conocido en la técnica. El organosilano que contiene polisulfuro puede ser disuelto en primer lugar en una pequeña cantidad de disolvente, por ejemplo un alcohol o un hidrocarburo, con el fin de facilitar su mezcla con el azufre. El disolvente tiene preferiblemente un punto de ebullición tal que se evapora durante la etapa de mezclado.

Preferiblemente, el azufre y el organosilano que contiene polisulfuro se mezclan a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del azufre, es decir, por encima de 120°C, y por debajo de la temperatura de ebullición del modificador. El azufre modificado de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando el azufre y un organosilano que contiene polisulfuro acuerdo con la fórmula general (1) a cualquier temperatura adecuada, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 120 a 150°C, más preferiblemente de 130 a 140°C.

En caso de que el azufre y el organosilano que contiene polisulfuro se mezclen a una temperatura a la que se funde el azufre, el azufre modificado obtenida se puede enfriar a una temperatura a la cual se solidifica el azufre.

El azufre modificado de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para ser utilizado en productos de cemento de azufre que comprenden azufre modificado como aglutinante. Los ejemplos de tales productos de cemento de azufre son de cemento de azufre y materiales compuestos de cemento de azufre-producto agregado, tales como mortero de azufre, hormigón de azufre o asfalto extendido con azufre.

5 El cemento de azufre se conoce en la técnica y típicamente comprende azufre modificado, usualmente en una cantidad de al menos 25% en peso, y una carga. Las cargas de cemento de azufre usuales son materiales inorgánicos particulados con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,1 mm. El contenido de carga del cemento de azufre puede variar ampliamente, pero se encuentra típicamente en el intervalo de 0,5 a 50% en peso, basándose en el peso total del cemento.

10 La referencia aquí a materiales compuestos de cemento azufre-producto agregado es un compuesto que comprende tanto el cemento de azufre como el producto agregado. Los ejemplos de los materiales compuestos de cemento de azufre-producto agregado son mortero de azufre, hormigón de azufre y asfalto extendido con azufre. El mortero comprende producto agregado fino, típicamente con partículas que tienen un diámetro medio entre 0,1 y 5 mm, por ejemplo arena. El hormigón comprende producto agregado grueso, típicamente con partículas que tienen un diámetro medio de entre 5 y 40 mm, por ejemplo grava o roca. El asfalto extendido con azufre es el asfalto, es decir, típicamente producto agregado con un aglutinante que contiene carga y una fracción de hidrocarburo residual, en donde parte del aglutinante ha sido sustituido por azufre, usualmente azufre modificado.

15 En caso de que el producto de cemento de azufre sea un cemento de azufre, el material inorgánico particulado es una carga inorgánica. En caso de que el producto de cemento de azufre sea un material compuesto de cemento de azufre-producto agregado, el material inorgánico particulado puede ser una carga y producto agregado. El material inorgánico particulado que está unido por el azufre modificado puede ser cualquier material inorgánico particulado que se sabe que es adecuado como carga o producto agregado de cemento de azufre. Preferiblemente, el material inorgánico particulado tiene grupos óxido o hidroxilo en su superficie. Los ejemplos de los materiales inorgánicos particulados adecuados son sílice, ceniza volante, piedra caliza, cuarzo, óxido de hierro, alúmina, titanía, negro de humo, yeso, talco o mica, arena, grava, roca o silicatos metálicos. Tales silicatos metálicos se forman por ejemplo tras el calentamiento de metal pesado que contiene lodos con el fin de inmovilizar los metales. Más preferiblemente, el material inorgánico particulado es una sílice o un silicato. Los ejemplos de tales sílice o silicatos son cuarzo, arena, silicatos metálicos (por ejemplo mica).

20 En caso de que los silicatos metálicos formados por calentamiento de los lodos para la inmovilización de metales pesados se utilicen como material inorgánico particulado, el calor que está disponible en el lodo calentado puede ser utilizado ventajosamente en un procedimiento de preparación de producto de cemento de azufre de acuerdo con la invención. Esto puede realizarse, por ejemplo mediante el uso de vapor de agua que se genera durante el enfriamiento de los silicatos metálicos para calentar el azufre o los ingredientes del procedimiento de acuerdo con la invención.

25 Preferiblemente, el producto de cemento de azufre comprende organosilanos que contienen polisulfuro en el intervalo de 1 a 7% en peso, basándose en el peso del azufre. Tal cantidad es suficiente para obtener la estabilidad frente a conformaciones alotrópicas y la cristalización retardada en presencia de un material inorgánico particulado tal como una carga y/o producto agregado.

30 El producto de cemento de azufre es particularmente adecuado como un cemento de azufre, mortero de azufre, hormigón de azufre o asfalto extendido con azufre.

35 Los productos de cemento de azufre se preparan mezclando azufre modificado de acuerdo con la invención con un material inorgánico particulado y opcionalmente adicionalmente de azufre. Se apreciará que depende del producto deseado qué componentes se mezclarán en qué cantidades.

40 Un producto de cemento de azufre se prepara mezclando en la etapa (a) al menos un azufre modificado de acuerdo con la invención y un material inorgánico particulado a una temperatura a la que se funde el azufre para obtener un cemento de azufre fundido o una mezcla de cemento azufre fundido y de producto agregado. En la etapa (b), después de la etapa de mezclado (a), se permite que se solidifique el cemento azufre fundido o la mezcla de cemento de azufre fundido y de producto agregado. Típicamente, la solidificación tiene lugar al permitir que el producto unido al azufre fundido se enfríe a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del azufre.

45 En la etapa (a), un material inorgánico particulado, es decir, carga inorgánica y/o el producto agregado inorgánico, se mezclan con el azufre modificado. En el caso de un procedimiento para la preparación de cemento de azufre, el material inorgánico particulado es una carga inorgánica. En el caso de un procedimiento para la preparación de un material compuesto de cemento de azufre-producto agregado, el material inorgánico particulado puede ser una carga y producto agregado.

50 El mezclado se lleva a cabo a una temperatura a la que se funde el azufre, es decir, típicamente por encima de 120°C, preferiblemente en el intervalo de 120 a 150°C, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 140°C. Las condiciones bajo las cuales el material inorgánico particulado se mezcla con el azufre modificado son preferiblemente tales que el organosilano comprendido en el azufre modificado se deja reaccionar con el material inorgánico particulado. El tiempo de reacción se encuentra típicamente en el intervalo de 20 minutos a 3 horas, preferiblemente de 30 minutos a 2 horas.

5 El azufre y opcionalmente el material inorgánico particulado adicional se pueden mezclar con el azufre modificado y el material inorgánico particulado en la etapa (a). Es una ventaja del proceso de acuerdo con la invención que, en principio, no se necesita modificador de azufre y/o agente estabilizador adicional en comparación con los procedimientos de preparación de producto unido a azufre en donde se utiliza un modificador y/o un agente de acoplamiento diferentes. Preferiblemente, todos los ingredientes del producto unido a azufre se mezclan a una temperatura a la que el azufre es líquido.

10 El azufre modificado se mezcla con el material inorgánico particulado en una cantidad tal que el producto de cemento de azufre comprende organosilanos que contienen polisulfuro en el intervalo de 1 a 7%, basándose en el peso del azufre.

15 Preferiblemente, un producto concentrado de azufre modificado se utiliza en la preparación del producto de cemento de azufre de acuerdo con la invención, es decir, un azufre modificado que ha sido preparado con una cantidad de modificador que es mayor que la deseada en el producto de cemento de azufre. En ese caso, el azufre modificado y el azufre adicional se mezclan con el material inorgánico particulado en la preparación del producto de cemento de azufre. Una ventaja de partir de un producto concentrado de azufre modificado es que los costes de transporte son limitados si el azufre modificado está fabricado en un lugar diferente que el producto unido a azufre.

20 Preferiblemente, se utiliza un azufre modificado concentrado preparado mezclando azufre con 5 a 25% en peso de organosilano que contiene polisulfuro, más preferiblemente de 7 a 10% en peso, basándose en el peso de azufre.

### Ejemplos

25 La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Preparación de la Muestra y Técnica Experimental

30 Se realizaron experimentos calorimétricos sobre diferentes muestras utilizando un aparato TA DSC Robot Q1000. Una pequeña cantidad de la muestra (~7-10 mg) se selló en cápsulas de gran volumen y se sometió al siguiente protocolo experimental:

- Aumento gradual de 10,00°C/min de 25,00 a 140,00°C (1<sup>er</sup> calentamiento)
- Isoterma durante 5,00 min
- Disminución gradual de 10,00°C/min hasta 10,00°C (enfriamiento)
- Isoterma durante 1,00 min
- 35 • Aumento gradual 10,00°C/min hasta 140,00°C (2<sup>o</sup> calentamiento) Fin del método

#### Muestras

MB	: Azufre
MBT02	: Mezcla de azufre con 2% en peso de TESPT
MBE02	: Mezcla de azufre con 2% en peso de ENB (5-etiliden-2-norborneno)
MBM02	: Mezcla de azufre con 2% en peso de S + 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano.
MB-Q01	: Mezcla de azufre con 1% en peso de carga de cuarzo
MBT02-Q01	: Mezcla de azufre con 2% en peso de TESPT y 1% en peso de carga de cuarzo
MBE02-Q01	: Mezcla de azufre con 2% en peso de ENB y 1% en peso de carga de cuarzo
MBM02-Q01	: Mezcla de azufre con 2% en peso de 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano y 1% en peso de carga de cuarzo

40 El porcentaje en peso de modificador y de carga de cuarzo se basa en el peso del azufre.

Las muestras se prepararon fundiendo el azufre a una temperatura de aproximadamente 135°C y a continuación añadiendo el agente modificador/estabilizador y/o la carga de cuarzo.

#### 45 Resultados

##### Azufre Modificado:

50 Se siguió el comportamiento de cristalización del azufre no modificado y modificado con TESPT, ENB y 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano, utilizando medidas calorimétricas (mediciones DSC). Las temperaturas de

cristalización y de fusión observadas se muestran en la Tabla 1.

5 Cuando el azufre no modificado muestra dos modificaciones cristalinas en el azufre cristalizado, observadas como dos picos de fusión, todas las muestras de azufre modificado muestran sólo una modificación. Durante la ronda de enfriamiento se observó que el pico de cristalización para la muestra MBE02 era agudo y estrecho lo que indica una cristalización muy rápida, mientras que los dos picos de cristalización de MBT02 y MBM02 son anchos, lo que indica una cristalización lenta. La cantidad total de azufre cristalizado es casi la misma para todas las muestras de azufre modificado, indicada por el área de la superficie bajo los picos.

10 Durante el siguiente calentamiento el azufre modificado con TESPT, es decir, la muestra MBT02, funde a una temperatura significativamente menor de aproximadamente 107°C, en comparación con muestras MBE02 y MBM02. La temperatura de fusión de MBT02 se encuentra típicamente para una estructura cristalina ortorrómbica. La temperatura de fusión de las muestras MBE02 y MBM02, es decir, 116-117°C, indica la presencia de la estructura monoclinica inestable, ligeramente desordenada.

15 A partir de estos resultados se puede concluir que TESPT es mejor o por lo menos igual como modificador cuando se compara con ENB. En el azufre modificado con TESPT la cristalización del azufre es perturbada y procede lentamente. La estructura cristalina ortorrómbica formada es más preferible ya que la fase ortorrómbica es una fase estable a temperatura ambiente y se espera que no haya transiciones de fase durante el almacenamiento.

20 Azufre Modificado que Comprende una Carga

Se añadió a las muestras una pequeña cantidad de cuarzo, es decir, 1% en peso basándose en la cantidad de azufre en la muestra. Se siguió el efecto de la carga sobre el funcionamiento de los modificadores.

25 La Tabla 2 muestra los resultados de las primeras mediciones mediante DSC de calentamiento de las muestras MB-Q01, MBT02-Q01, MBE02-Q1 y MBM02-Q01.

30 Se observan dos modificaciones cristalinas en el azufre cristalizado en todas las muestras (observadas como dos picos de fusión). La muestra MBE02-Q1, sin embargo, muestra dos picos de fusión, que se desplazan la una hacia la otra sin transición clara entre las modificaciones cristalinas. El área total del pico, que está directamente relacionada con la cristalinidad, es casi la misma para las muestras MB-Q01, MBT02-Q01 y Q01-MBM02. La muestra MBE02-Q1, sin embargo, muestra un área total del pico con un valor ligeramente inferior.

35 La Tabla 2 también muestra los resultados de las primeras mediciones mediante DSC de enfriamiento de las muestras MB-Q01, Q01-MBT02, MBE02-Q1 y MBM02-Q01.

40 Cuando se someten a enfriamiento, para todas las muestras, con excepción de la muestra MBM02-Q01, solo aparece un pico de cristalización. De las muestras con sólo un pico de cristalización la muestra MB-Q01 no modificada cristaliza primero, seguido de MBE02-Q1, y MBT02-Q01.

Del hecho de que la temperatura de cristalización de MBE02-Q01 es mayor que la de MBT02-Q01, se puede concluir que el uso de TESPT reduce la nucleación de azufre en mayor medida que cuando se utiliza ENB.

45 También se puede concluir que la presencia de una pequeña cantidad de carga de cuarzo aumenta el efecto modificador de TESPT, es decir, MBT02-Q01 cristaliza antes que MBT02. Esto sugiere una buena interacción entre el cuarzo y TESPT. Esto está de acuerdo con la función de agente estabilizador de TESPT. El TESPT forma un recubrimiento sobre la superficie de la carga de cuarzo y por lo tanto evita que el azufre cristalice en la superficie de la carga, lo que da como resultado una cristalización retardada. Otra indicación de la buena interacción entre TESPT y el cuarzo puede deducirse del hecho de que la temperatura de cristalización de MB-Q01 es mayor que la de MBT02-Q1 los que indica que la actividad de nucleación (es decir, interacciones cuarzo-azufre) se ve obstaculizada por las interacciones de TESPT con el cuarzo.

50 A partir de la alta temperatura de cristalización relativa de la muestra MBE02-Q01 se puede concluir que este mecanismo no se produce cuando ENB se utiliza como modificador. ENB solamente interactúa con el azufre y sale del carga de cuarzo libre de actuar como nucleador. Esto puede dar como resultado la cristalización temprana.

55 Para MBT02-Q01-Q01 y MBM02 la nucleación de cristales comienza a aproximadamente la misma temperatura, lo que indica una buena interacción entre el 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano y la carga de cuarzo. Como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, tal interacción puede actuar para prevenir la cristalización de azufre en la superficie de la carga de cuarzo y por lo tanto dar lugar a un retraso de la cristalización.

60 Una diferencia importante con MBT02-Q01 es que MBM02-Q01 tiene una segunda transición de fase a temperatura más baja, que puede causar la contracción del material. También en la siguiente curva de calentamiento aparecen

5 dos picos de fusión para MBM02-Q01, es decir, 106°C y 119°C, que son comparables con los picos de fusión de azufre elemental puro (véase la tabla 1, muestra MB). Puesto que las otras muestras, preparadas utilizando TESPT o ENB como modificador, muestran solamente un pico, se puede concluir que la adición de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano a azufre en presencia de un agente de carga de cuarzo no dará lugar a la modificación deseada del azufre, mientras TESPT y ENB son buenos modificadores de azufre.

Tabla 1

Muestra	Pico de cristalización	1 <sup>er</sup> pico de fusión	2 <sup>o</sup> pico de fusión	Estructura cristalina
MB (azufre)		107,0°C	118,1°C	
MBT02	43,8°C	107,1°C	-	ortorrómbica
MBE02	42,8°C	116,4°C	-	monoclínica
MBM02	23,4°C	117,2°C	-	monoclínica

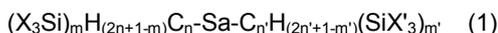
Tabla 2

Muestra	1 <sup>er</sup> pico de fusión	2 <sup>o</sup> pico de fusión	1 <sup>er</sup> pico de cristalización	2 <sup>o</sup> pico de cristalización
MB-Q01	103,2°C	120,6°C	90,1°C	-
MBT02-Q01	103,0°C	120,6°C	61,9°C	-
MBE02-Q01	106,0°C	117,0°C	74,1°C	-
MBM02-Q01	103,2°C	120,6°C	60,5°C	45,3°C

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un azufre modificado que comprende azufre y un organosilano que contiene polisulfuro en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 25% en peso basándose en el peso de azufre, en cuyo azufre modificado la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 90 a 100% en peso del azufre modificado obtenido y en donde el organosilano que contiene polisulfuro tiene la fórmula molecular general:



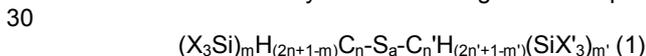
- 10 en donde a es un número entero en el intervalo de 2 a 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a (2n + 1).

- 15 2. El azufre Modificado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 95 a 100% en peso, preferiblemente de 97 al 100% en peso, más preferiblemente de 99 al 100% en peso del azufre modificado obtenido.

- 20 3. El azufre modificado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende organosilano que contiene polisulfuro en el intervalo de 0,5 a 10% en peso basándose en el peso de azufre, preferiblemente de 1,0 a 5% en peso.

4. El azufre modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el organosilano que contiene polisulfuro es bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro.

- 25 5. Un procedimiento para la preparación de un azufre modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende mezclar azufre y un organosilano que contiene polisulfuro en una cantidad en el intervalo de 0,3 a 25% en peso basándose en el peso de azufre, cuyo azufre modificado la cantidad combinada de azufre y organosilano que contiene polisulfuro alcanza el intervalo de 90 a 100% en peso del azufre modificado obtenido y en donde el organosilano que contiene polisulfuro tiene la fórmula molecular general:



- 35 en donde a es un número entero en el intervalo de 2 a 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo de 1 a (2n + 1).

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el azufre y un organosilano que contiene polisulfuro se mezclan a una temperatura a la que se funde el azufre.