



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0408662-7 B1



(22) Data de Depósito: 03/03/2004

(45) Data da Concessão: 15/09/2015
(RPI 2332)

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MERCAPTOSILANOS BLOQUEADOS

(51) Int.Cl.: C07F7/08; C07F7/18

(30) Prioridade Unionista: 03/03/2003 US 10/378,184

(73) Titular(es): General Electric Company

(72) Inventor(es): Mark D. Westmeyer, Russell Burton, Tiberiu L. Simandan

Processo para a produção de mercaptosilanos bloqueados.

Esta invenção se refere a um processo para a preparação de um mercaptosilano bloqueado, a partir de um sal metálico de um composto polissulfano contendo organosilício e um haleto de acila ou dihaleta de carbonila, sendo que o sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício é formado através da reação de um polissulfano contendo organosilício com um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou uma base forte derivada de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso. Esta invenção também se refere a uso de dito mercaptosilano bloqueado como um agente promotor de adesão para misturas de borracha.

Descrição da Arte Relacionada

Os compostos de enxofre contendo organosilício são úteis como componentes essenciais para a produção de pneus contendo sílica. Um pneu contendo sílica é fornecido para melhorar a performance em aplicações automotivas, e em especial, apresentando as propriedades de resistência melhorada à abrasão, resistência a rolagem e à patinação ou derrapagem no molhado. Existe uma ampla gama de compostos de enxofre contendo organosilício que são empregados como agentes promotores de adesão para os pneus contendo sílica. Os compostos mercapto contendo organosilício oferecem uma adesão superior com cargas reduzidas, contudo, sua reatividade química com os polímeros orgânicos resulta em uma viscosidade inaceitavelmente alta durante o processamento, bem como em uma cura prematura. Os mercaptosilanos bloqueados tem apresentado a manutenção dos benefícios dos compostos mercapto contendo organosilício sem apresentar os problemas supra. Os compostos mercapto bloqueados contendo organosilício, em particular, os compostos de tiocarboxílicos contendo silício, podem ser preparados através da reação de um composto mercapto contendo silício com um haleto ácido. O produto intermediário desta reação, o cloreto de hidrogênio, reage com o composto organosilício degradando no produto desejado, e gerando clorossilanos. Estas reações com o cloreto de hidrogênio são muito rápidas e não podem ser evitadas através de meios mecânicos convencionais, isto é, através de temperatura ou de pressão, devida a alta solubilidade do cloreto de hidrogênio no produto. A neutralização dos clorossilanos supra indicados pode ser feita empregando uma base tal como o alcóxido de sódio, ou óxido de propileno, mas disto resulta a degradação do produto e/ou uma mistura indesejável, o que torna esta solução indesejável.

Outro processo previamente empregado é o da neutralização do cloreto de hidrogênio, *in situ*, usando um receptor ácido, isto é, uma amina terciária, veja o pedido de patente americano provisório No. 60/423.57, depositado em 4 de Novembro de 2002; mas este necessita de uma quantidade estequiométrica da amina o que reduz o rendimento da batelada e leva a uma grande quantidade de um sal indesejável, o qual

deve ser removido na sequência, veja a patente americana US 6.229.036. Como já é conhecido, os sais de aminas terciárias são difíceis de serem removidos devida a sua solubilidade, e os métodos convencionais de filtração são mecanicamente intensos e em geral levam a rendimentos pobres. Ainda mais, o processamento complementar da massa filtrada leva a custos adicionais, tais como a disposição da amina terciária e do próprio sal do cloreto de hidrogênio, o que apresenta significativos problemas ambientais.

Como mostrado, a reação do sal metálico do composto mercapto contendo organosilício com o haleto ácido gera o mercaptosilano bloqueado desejado e um sal de haleto metálico, conforme a patente americana US 6.414.061, o conteúdo da qual sendo aqui incorporado como referência; mas em adição às dificuldades previamente citadas, os compostos mercaptosilano contendo organosilício são caros de fabricar, sendo o seu uso amplo proibitivo. Portanto, existe o interesse de se desenvolver um mercaptosilano bloqueado empregando um processo que seja barato e que não leve aos problemas químicos e ambientais supra citados. Existe um grande número de métodos conhecidos para quebrar uma ligação enxofre-enxofre, isto é, o uso de bases tais como as aminas, as fosfinas, os cianetos de metal, os hidretos de metal e os metais alcalinos, contudo, as fosfinas e os hidretos metálicos são caros e os cianetos metálicos apresentam uma certa quantidade de problemas relativos à segurança.

RESUMO DA INVENÇÃO

Os compostos polissulfano contendo silício não são caros e são amplamente disponíveis, e em adição a sua facilidade de uso, o subproduto haleto metálico não reage com o produto mercaptosilano bloqueado e tão pouco os compostos polissulfano contendo silício apresentam os problemas ambientais relativos aos sais haleto de aminas terciárias. Os metais alcalinos são tanto seguros quanto baratos. A reação de um metal alcalino com um composto polissulfano contendo organosilício para gerar o sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício, permite o receptor ácido desejado, *in situ*, o qual pode ser empregado para produzir o composto mercaptosilano bloqueado desejado e um sal metálico.

Em adição, o uso de uma lavagem aquosa do produto assim minimiza os supra citados custos e dificuldades de remoção do sal metálico. A remoção do sal de haleto metálico tanto através de filtração quanto através do uso de uma centrifuga requer sejam realizadas operações intensas por uma unidade mecânica bem como grandes investimentos de capital, sendo que a lavagem aquosa não necessita de nenhum destes mas resulta em um sistema das fases no qual uma fase contém o mercaptosilano bloqueado e a segunda fase contém a solução aquosa do haleto metálico.

O perigo primário deste método é o potencial para hidrólise do mercaptosilano bloqueado e para os silanos organofuncionais. Contudo, e com da

presença do haleto metálico o caráter iônico da fase aquosa é incrementado e assim se minimiza qualquer reação de hidrólise, veja-se a patente americana US 6.294.683.

É um objetivo da invenção fornecer um processo para a preparação de mercaptosilano bloqueado para uso como um agente promotor de adesão, cujo processo minimiza a produção de produtos intermediários os quais reagem com o mercaptosilano bloqueado, não necessitam de neutralização e sejam comercialmente possíveis.

Mantendo-se estes e outros objetivos da presente invenção, é fornecido um processo para a manufatura de mercaptosilano bloqueado compreendendo:

(a) a reação de ao menos um composto polissulfano contendo organosilício de fórmula geral:



na qual cada R^1 é independentemente metóxi, etóxi ou alquila com de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, sendo que ao menos um grupo R^1 é metóxi ou etóxi, G é um grupo alquilenos de 1 a cerca de 12 átomos de carbono e n é de 2 a cerca de 8, com ao menos um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou um derivado básico de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso para fornecer o correspondente sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício: e

(b) reagir o sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício com um haleto de acila ou um di haleto de carbonila para fornecer um mercaptosilano bloqueado.

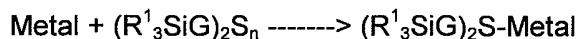
Em contraste com o processo descrito na supra citada patente americana US 6.414.061, o processo desta invenção torna possível produzir um mercaptosilano bloqueado a partir de compostos polissulfano contendo organosilício prontamente disponíveis. Isto resulta em um mercaptosilano de alto grau de pureza o qual não necessita de neutralização nem de filtragem para remover os produtos intermediários de haleto de metal os quais são formados com a reação do sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício com o haleto de acila ou com o di haleto de carbonila.

Um outro objetivo da presente invenção é o de fornecer um processo o qual envolve o uso de uma lavagem aquosa da solução do produto final, o qual diversamente da etapa de destilação necessária na supra citada patente americana US 6.414.061, é uma forma mais resolutiva e eficiente para separar o produto mercaptosilano bloqueado do produto intermediário do haleto metálico.

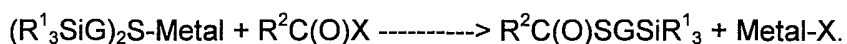
DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

No processo desta invenção, um composto polissulfano contendo organosilício de fórmula $(R^1_3SiG)_2S_n$ na qual R^1 , G e n tem os significados supra, e um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou uma base forte derivada de um metal alcalino

ou de um metal alcalino terroso, pode ser considerada para reagir de modo a formar um sal metálico de um composto polissulfano contendo organosilício de acordo com a reação (ilustrada para um metal alcalino tal como o sódio):



O sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício e um haleto reativo tal como o haleto de acila ou o di haleto de carbonila, p. ex., de fórmula $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{X}$ na qual R^2 e X tem os significados supra descritos, podem então ser considerados para reagir de modo a formar o produto mercaptosilano bloqueado e um produto haleto metálico de acordo com a reação:



Os compostos de polissulfano contendo organosilício incluem, por exemplo, bis[(trietoxisilil)propil]polissulfano, bis[(metildietoxisilil)propil]polissulfano, bis[(trietoxisilil)isobutil]polissulfano, bis[(metildietoxisilil)isobutil]polissulfano, bis[(trimetoxisilil)propil]polissulfano, bis[(metildimetoxisilil)propil]polissulfano, bis[(trimetoxisilil)isobutil]polissulfano, e bis[(metildimetoxisilil)isobutil]polissulfano.

O composto polissulfano contendo organosilício é posto a reagir com um metal alcalino, com um metal alcalino terroso ou com uma base forte derivada de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso. Os metais alcalinos, os metais alcalinos terrosos e os derivados metálicos básicos úteis incluem, por exemplo, lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, hidreto de lítio, hidreto de sódio, hidreto de potássio, hidreto de magnésio, hidreto de cálcio, metóxido de sódio, etóxido de sódio, metóxido de potássio, etóxido de potássio, e misturas destes.

O sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício resultante é combinado com um haleto de acila ou com di haleto de carbonila, p. ex., de fórmula geral



conforme supra, na qual R^2 é halogênio, ou alquila, alquenila, arila, alcarila ou aralquila com até cerca de 18 átomos de carbono e X é halogênio, para produzir um mercaptosilano bloqueado. Os haletos de acila úteis incluem cloreto de acetila, cloreto de propanoila, cloreto de butanoila, cloreto de pentanoila, cloreto de hexanoila, cloreto de heptanoila, cloreto de octanoila, cloreto de 2-etilhexanoila, cloreto de lauroila, cloreto de oleoila, cloroformato de octila, cloreto de adipoila, cloreto de fenilacetila, cloreto de benzoila, cloreto de tereftaloila, e cloroformato de fenila. Os di haletos de carbonila úteis incluem dicloreto de carbonila (fosgênio), difosgênio, tiofosgênio e cloreto de oxalila.

O produto mercaptosilano bloqueado obtido a partir do processo supra se conforma à fórmula geral $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{SGSiR}^1_3$, na qual R^1 , R^2 e G tem os significados supra. Os específicos mercaptosilanos bloqueados incluem, por exemplo,

tioacetato de 2-trietoxisisilil-1-etil; tioacetato de 2-trimetoxisisilil-1-etil; tioacetato de 2-(metildimetoxisisilil)-1-etil; tioacetato de 3-trimetoxisisilil-1-propil; tioacetato de trietoxisisililmetil; tioacetato de trimetoxisisililmetil; tioacetato de triisopropoxisisililmetil; tioacetato de metildietoxisisililmetil; tioacetato de metildimetoxisisililmetil; tioacetato de metildiisopropoxisisililmetil; tioacetato de dimetiletoxisisililmetil; tioacetato de dimetilmetoxisisililmetil; tioacetato de dimetilisopropoxisisililmetil; tioacetato de 2-triisopropoxisisilil-1-etil; tioacetato de 2-(metildietoxisisilil)-1-etil; tioacetato de 2-(metildiisopropoxisisilil)-1-etil; tioacetato de 2-(dimetiletoxisisilil)-1-etil; tioacetato de 2-(dimetilmetoxisisilil)-1-etil; tioacetato de 2-(dimetilisopropoxisisilil)-1-etil; tioacetato de 3-trietoxisisilil-1-propil; tioacetato de 3-triisopropoxisisilil-1-propil; tioacetato de 3-metildietoxisisilil-1-propil; tioacetato de 3-metildimetoxisisilil-1-propil; tioacetato de 3-metildiisopropoxisisilil-1-propil; 1-(2-trietoxisisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano; 1-(2-trietoxisisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano; 2-trietoxisisilil-5-tioacetilnorborneno; 2-trietoxisisilil-4-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxisisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxisisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno; tioacetato de 6-trietoxisisilil-1-hexil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-5-hexil; tioacetato de 8-trietoxisisilil-1-octil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-7-octil; tioacetato de 6-trietoxisisilil-1-hexil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-5-octil; tioacetato de 8-trimetoxisisilil-1-octil; tioacetato de 1-trimetoxisisilil-7-octil; tioacetato de 10-trietoxisisilil-1-decil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-9-decil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-2-butil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-3-butil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-3-metil-2-butil; tioacetato de 1-trietoxisisilil-3-metil-3-butil; tiooctanoato de 3-trimetoxisisilil-1-propil; tiopalmitato de 3-trietoxisisilil-1-propil; tiooctanoato de 3-trietoxisisilil-1-propil; tiobenzoato de 3-trietoxisisilil-1-propil; tio-2-etilhexanoato de 3-trietoxisisilil-1-propil; tioacetato de 3-metildiacetoxisisilil-1-propil; tioacetato de 3-triacetoxisisilil-1-propil; e tioacetato de 2- metildiacetoxisisilil-1-etil.

A reação do composto polissulfano contendo organosilício com um metal alcalino, com um metal alcalino terroso ou com um derivado básico de um metal alcalino ou alcalino terroso é conduzida em equivalentes em mols de cerca de 1:1 a cerca de 1:10, e de preferência de cerca de 1:2,0 a cerca de 1:2,5. A reação do sal do composto polissulfano contendo organosilício com o haleto de acila pode ser conduzida dentro de uma faixa de 1,25:1 a cerca de 1:1 ou com o dihaleta de carbonila dentro da faixa de cerca de 2,25:1 a cerca de 2:1 equivalentes em mols.

A reação entre o composto polissulfano contendo organosilício e o metal alcalino, o metal alcalino terroso ou o derivado básico de metal é conduzida dentro de uma faixa desde a cerca da temperatura ambiente até cerca da temperatura de fusão do metal ou do derivado de metal usado. Esta é preferencialmente conduzida a uma temperatura na qual o metal usado está no estado líquido para aumentar a sua área de superfície tal como, por exemplo, desde cerca de 25° a cerca de 150° C e de preferência dentro da faixa de 80° a cerca de 120° C. A reação subsequente do sal metálico do

composto polissulfano contendo organosilício com o haleto de acila ou com o dihaleto de carbonila pode ser conduzida a uma temperatura desde cerca da temperatura ambiente a cerca do ponto de ebulição do solvente empregado; e de preferência as temperaturas são de cerca de 10° a cerca de 50° C. A lavagem aquosa do produto mercaptosilano

5 bloqueado e do haleto de metal é realizada dentro de uma faixa de cerca de 40° a cerca de 100° C e de preferência de cerca de 10° a cerca de 50° C. Em adição, todo o processo, ou qualquer etapa deste, pode ser conduzido em pressão ambiente, com pressão elevada ou com pressão reduzida.

10 Todo o processo da invenção, ou qualquer etapa deste, pode ser conduzido em um solvente. Os solventes úteis podem ser, por exemplo, qualquer composto aromático, tal como, por exemplo, tolueno, benzeno, xileno, e qualquer solvente hidrocarbônico, tal como, hexano, heptano, isooctano, e octano.

Os exemplos seguintes são ilustrativos do processo desta invenção.

15 Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. O Silquest ® A-1589 (bis(trietoxisililpropila) dissulfano), o Silquest ® A-15304 "mais purificado" dissulfeto e então o Silquest ® A-1589 (bis(trietoxisililpropila) disulfano), o Silquest ® A-1289 (bis (trietoxisililpropila) tetrasulfano), o tolueno e o sódio foram usados como recebidos sem outras etapas de purificação. A água deionizada foi

20 empregada conforme recebida. Todos os dados de GC (cromatografia a gás) foram expressos em peso percentual da massa (peso/peso) e obtidos a partir de um GC Lab empregando um cromatógrafo a gás Hewlett- Packard 5890 Series II. As seguintes abreviaturas e marcas (com suas descrições) aparecem nos exemplos :

<u>Abreviatura</u>	<u>Descrição</u>
25 CPTES	Cloropropiltriethoxisilano
MPTES	Mercaptopropiltriethoxisilano
Mercaptosilano bloqueado	3-(Octanoiltio)-1-propiltriethoxisilano
SI-BTESPS	Bis (triethoxisilil) propil sulfano
S2-BTESPS	Bis (triethoxisilil) propildisulfano
30 S3-BTESPS	Bis (triethoxisilil) propiltrisulfano
2Si	Disiloxano de S-tiocarboxilato mercaptosilano
Pesados Eluídos	Soma do 2Si e de todos os componentes que eluíram após o 2Si.
Solvent ® 140	Mistura de hidrocarbonetos não aromáticos dentro da faixa
35	de C12 – C14 com um peso molecular médios de 140

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Em temperatura ambiente, 515,20 g de tolueno foram tratados com 25,00 g de sódio (1,076 mols) e aquecida a $\approx 105^\circ$ C. A suspensão fundida de

sódio-tolueno foi tratado com 265,21 g de MPTES (1,079 mols) durante o curso de 30 minutos resultando na eluição do hidrogênio. Após a adição do MPTES ter sido completada, a solução limpa e incolor resultante foi resfriada a $\approx 45^\circ \text{C}$ e tratada com 164,75 g de cloreto de octanoila (0,982 mols). A adição do cloreto de octanoila resultou em uma reação exotérmica e na geração de sais. O cloreto de octanoila foi adicionado durante o curso de uma hora enquanto que a temperatura de reação aumentou vagarosamente para 62°C . Uma vez que a reação foi resfriada a 50°C , 215,0 g de água deionizada foram adicionadas resultando na dissolução dos sais e na formação de duas camadas. A camada aquosa foi removida e o tolueno foi removido, sob vácuo, recuperando-se 504,72 g de tolueno (98% de recuperação). Foram recuperados 387,59 g de mercaptosilano bloqueado como um líquido limpo e incolor com a seguinte composição GC (98% de eficiência):

<u>Octanoato</u>		<u>Mercaptosilano</u>			<u>Pesados</u>		
<u>Tolueno</u>	<u>de etila</u>	<u>CPTES</u>	<u>MPTES</u>	<u>Bloqueado</u>	<u>S₁-BTESPS</u>	<u>2Si</u>	<u>Eluídos</u>
0,45	0,74	0,01	4,67	89,74	0,85	1,71	3,49

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Em temperatura ambiente, um reator de 50 L foi carregado com 45,0 libras de tolueno (20,4 Kg) seguido da adição de 2,4 libras de sódio (1.015 g, 43,7 mols). Esta suspensão foi aquecida a 105°C e o sódio fundido resultante foi tratado com 2,3 libras de MPTES (11,0 Kg, 44,8 mols) durante o curso de uma hora e 22 minutos, resultando na eluição do hidrogênio. Após ter sido completada a adição do MPTES, a solução limpa foi resfriada à temperatura ambiente e então tratada com 15,5 lbs de cloreto de octanoila (7,0 Kg, 42,8 mols) durante o curso de 1 hora e 35 minutos, com a temperatura de reação alcançando 58°C . A mistura resultante foi então resfriada a 32°C e então 19,0 lbs de água deionizada (8,6 Kg) foram adicionadas resultando na dissolução dos sais para gerar duas camadas. A camada aquosa foi removida recuperando-se 25,4 lbs das descargas aquosas (11,5 Kg) e o tolueno foi removido sob vácuo recuperando-se 46,1 lbs do tolueno (20,9 Kg, 102% de recuperação). O produto foi filtrado através de um filtro Kuno usando um papel de filtro de 5 micra, recuperando 31,0 lbs de mercaptosilano bloqueado (14,0 Kg) como um líquido amarelo e limpo com a seguinte análise GC (85% de eficiência):

<u>Octanoato</u>		<u>Mercaptosilano</u>			<u>Pesados</u>		
<u>Tolueno</u>	<u>de etila</u>	<u>CPTES</u>	<u>MPTES</u>	<u>Bloqueado</u>	<u>S₁-BTESPS</u>	<u>2Si</u>	<u>Eluídos</u>
0,69	3,80	0,01	6,40	82,04	0,71	2,28	2,97

EXEMPLO 1

Em temperatura ambiente, 526,82 g de tolueno foram tratados com 29,28 g de sódio (1,261 mols) e aquecida a $\approx 110^\circ \text{C}$. A suspensão fundida de sódio-tolueno foi tratado com 299,15 g de Silquest® A-1589 (0,590 moles) durante o

curso de 45 minutos. A adição da Silquest ® A-1589 era exotérmica e foi formada uma solução opaca de cor vermelha púrpura escura. Após a adição da Silquest ® A-1589 ter sido completada, a mistura de reação foi resfriada a $\approx 45^{\circ}\text{C}$ e 189,26 g de cloreto de octanoila (1,152 mols) foram adicionados durante o curso de uma hora resultando em uma suspensão salina viscosa com a reação alcançando 60°C . A $\approx 45^{\circ}\text{C}$ a reação foi tratada com 278,42 g de água resultando na dissolução dos sais de forma a dar uma camada de tolueno amarelo alaranjada e limpa e uma camada aquosa opaca e escura a qual foi removida. Foram recuperados 382,62 g da lavagem aquosa. O tolueno foi removido, sob vácuo, recuperando-se 576,93 g de tolueno (106% de recuperação contendo água). Foram recuperados 373,53 g de mercaptosilano bloqueado como um líquido limpo e laranja claro com a seguinte análise GC (87% de eficiência):

Tolueno	1,41
Octanoato de Etila	0,76
CPTES	0,01
MPTES	0,43
Mercaptosilano bloqueado	80,36
S ₁ -BTESPS	6,80
S ₂ -BTESPS	4,97
S ₃ -BTESPS	0,01
2Si	2,90
Pesados Eluídos	4,06

EXEMPLO 2

Em temperatura ambiente, um reator de 50 L foi carregado com 45,0 libras de tolueno (20,4 Kg) seguido da adição de 2,3 libras de sódio (164 g, 45,8 mols), e aquecida a $\approx 110^{\circ}\text{C}$. O sódio fundido resultante foi tratado com 22,7 lbs de Silquest ® A-1589 (10,3 Kg) durante o curso de 69 minutos, resultando em uma reação exotérmica. Após ter sido completada a adição do Silquest ® A-1589, a solução escura resultante foi resfriada à $\approx 38^{\circ}\text{C}$ e então tratada com 13,8 lbs de cloreto de octanoila (6,3 kg, 38,1 mols) durante o curso de duas horas, com a temperatura de reação alcançando 48°C . A mistura resultante foi então resfriada à temperatura ambiente e então tratada com 22,0 lbs de água deionizada (10,8 Kg). Um aumento de temperatura de 5°C foi observado e os sais dissolvidos resultaram em duas camadas. A camada aquosa opaca escura foi removida recuperando-se 31,4 lbs das lavagens aquosas (14,2 Kg). O tolueno foi removido recuperando-se 43,9 lbs (19,9 Kg, 95% de recuperação). O produto foi filtrado através de um filtro Kuno usando um papel de filtro de 5 micra, recuperando 31,0 lbs de mercaptosilano bloqueado (14,1 Kg) como um líquido amarelo e limpo com a seguinte análise GC (92% de eficiência):

Tolueno	0,80
---------	------

Octanoato de Etila	0,99
CPTES	0,01
MPTES	1,00
Mercaptosilano bloqueado	79,01
5 S ₁ -BTESPS	7,08
S ₂ -BTESPS	5,72
S ₃ -BTESPS	0,16
2Si	2,36
Pesados Eluídos	4,02

10 EXEMPLO 3

Em temperatura ambiente, 509,88 g de tolueno foram tratados com 30,04 g de sódio (1,299 mols) e aquecida a $\approx 110^\circ \text{C}$. A suspensão fundida de sódio-tolueno foi tratado com 300,97 g de Silquest ® A-15304 (0,590 moles) durante o curso de 45 minutos. A adição da Silquest ® A-15304 era exotérmica e foi formada uma
 15 solução opaca de cor vermelha púrpura escura. Após a adição da Silquest ® A-15304 ter sido completada, a mistura de reação foi resfriada a $\approx 45^\circ \text{C}$ e 196,01 g de cloreto de octanoila (1,169 mols) foram adicionados durante o curso de uma hora resultando em uma suspensão salina viscosa com a reação alcançando 60°C . A $\approx 45^\circ \text{C}$ a reação foi tratada com 270,72 g de água resultando na dissolução dos sais de forma a dar uma
 20 camada de tolueno amarelo alaranjada e limpa e uma camada aquosa opaca e escura a qual foi removida. Foram recuperados 330,89 g da descarga aquosa. O tolueno foi removido, sob vácuo, recuperando-se 382,98 g de tolueno (75% de recuperação). Foram recuperados 433,03 g de mercaptosilano bloqueado como um líquido limpo e amarelo escuro com a seguinte análise GC (95% de eficiência):

25 Tolueno	0,04
Octanoato de Etila	0,46
CPTES	0,01
MPTES	0,15
Mercaptosilano bloqueado	84,47
30 S ₁ -BTESPS	2,15
S ₂ -BTESPS	5,41
S ₃ -BTESPS	1,52
2Si	3,02
Pesados Eluídos	4,91

35 EXEMPLO 4

Em temperatura ambiente, um reator de 50 L foi carregado com 45,0 libras de tolueno (20,4 Kg) e com 2,34 libras de sódio (1061 g, 45,7 mols), e aquecida a 110°C . O sódio fundido resultante foi tratado com 22,8 lbs de Silquest ® A-

15304 (10,3 Kg) durante o curso de 69 minutos, resultando em uma reação exotérmica. Após ter sido completada a adição do Silquest ® A-15304, a suspensão escura opaca resultante foi resfriada à 35° C e então 13,6 lbs de cloreto de octanoila (6,2 kg, 37,6 mols) foram adicionados durante o curso de uma hora e 49 minutos, resultando em uma
 5 reação exotérmica, com a temperatura de reação alcançando $\approx 50^\circ$ C. Após a adição do cloreto de octanoila ter sido completada, a suspensão resultante foi então tratada com 22,2 lbs de água deionizada (10,1 Kg) resultando na dissolução dos sais dando duas camadas. A camada aquosa escura resultante foi removida recuperando-se 30,3 lbs (13,7 Kg). O tolueno foi removido recuperando-se 45,7 lbs (20,7 Kg, 102% de
 10 recuperação). O produto foi filtrado através de um filtro Kuno usando um papel de filtro de 5 micra, recuperando 30,6 lbs de mercaptosilano bloqueado (13,9 Kg) como um líquido amarelo escuro e limpo com a seguinte análise GC (92% de eficiência):

Tolueno	0,61
Octanoato de Etila	0,82
15 CPTES	0,01
MPTES	2,72
Mercaptosilano bloqueado	82,04
S ₁ -BTESPS	2,57
S ₂ -BTESPS	6,57
20 S ₃ -BTESPS	0,14
2Si	2,38
Pesados Eluídos	3,37

EXEMPLO 5

Em temperatura ambiente, 160 g do solvente 140 foram tratados
 25 com 11 g de sódio (0,478 mols) e aquecida a $\approx 110^\circ$ C. A suspensão fundida de sódio-solvente 140 foi tratada com 63 g de Silquest ® A-1289 (0,117 mols) durante o curso de 45 minutos. A adição da Silquest ® A-1289 era exotérmica e foi formada uma solução opaca de cor vermelha púrpura escura. Após a adição da Silquest ® A-1289 ter sido completada, a mistura de reação foi resfriada a $\approx 45^\circ$ C e 76 g de cloreto de octanoila
 30 (0,468 mols) foram adicionados durante o curso de uma hora resultando em uma suspensão salina viscosa com a reação alcançando 104° C. A $\approx 45^\circ$ C a reação foi tratada com 175 g de água resultando na dissolução dos sais de forma a dar uma camada do solvente 140 amarelo alaranjada e limpa e uma camada aquosa opaca e escura a qual foi removida. Foram recuperados 236 g da descarga aquosa. O tolueno foi
 35 removido, sob vácuo, recuperando-se 155 g do solvente 140 (97% de recuperação). Foram recuperados 110 g de mercaptosilano bloqueado como um líquido limpo e laranja claro com a seguinte análise GC (89% de eficiência):

Tolueno	0,70
---------	------

	Octanoato de Etila	2,20
	CPTES	0,01
	MPTES	2,66
	Mercaptosilano bloqueado	64,75
5	S ₁ -BTESPS	0,90
	S ₂ -BTESPS	23,31
	S ₃ -BTESPS	2,18
	2Si	----
	Pesados Eluidos	----

Reivindicações

1. Processo para a manufatura de mercaptosilano bloqueado **caracterizado** pelo fato de compreender:

(a) reagir ao menos um composto polissulfano contendo organosilício de fórmula geral:



na qual cada R^1 é independentemente metóxi, etóxi ou alquila com de 1 a 6 átomos de carbono, sendo que ao menos um grupo R^1 é metóxi ou etóxi, G é um grupo alquilenos de 1 a 12 átomos de carbono e n é de 2 a cerca de 8, com ao menos um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou um derivado básico de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso para fornecer o correspondente sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício: e

(b) reagir o sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício com um haleto de acila ou um di haleto de carbonila para fornecer um mercaptosilano bloqueado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o composto polissulfano contendo organosilício é selecionado do grupo que consiste de bis[(triétoxisilil)propil]polissulfano, bis[(metildietóxisilil)propil]polissulfano, bis[(triétoxisilil)isobutil]polissulfano, bis[(metildietóxisilil)isobutil]polissulfano, bis[(trimetóxisilil)propil]polissulfano, bis[(metildimetóxisilil)propil]polissulfano, bis[(trimetóxisilil)isobutil]polissulfano, e bis[(metildimetóxisilil)isobutil]polissulfano.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o metal alcalino, o metal alcalino terroso, e o derivado básico de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso são selecionados do grupo que consiste de lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, hidreto de lítio, hidreto de sódio, hidreto de potássio, hidreto de magnésio, hidreto de cálcio e misturas destes.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o haleto de acila ou o di haleto de carbonila é o de fórmula geral



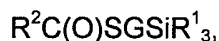
na qual R^2 é halogênio, ou alquila, alquênica, arila, alcarila ou aralquila com até 18 átomos de carbono e X é halogênio.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o haleto de acila é cloreto de acetila, cloreto de propanoila, cloreto de butanoila, cloreto de pentanoila, cloreto de hexanoila, cloreto de heptanoila, cloreto de octanoila, cloreto de 2-etilhexanoila, cloreto de lauroila, cloreto de oleoila, cloroformato de octila, cloreto de adipoila, cloreto de fenilacetila, cloreto de benzoila, cloreto de tereftaloila, e cloroformato de fenila.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo

fato de que o dihaleta de carbonila e foscênio, difoscênio, trifoscênio, tiofoscênio e cloreto de oxalila.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o mercaptosilano bloqueado é o de fórmula geral:



na qual R^1 é independentemente metóxi, etóxi ou alquila com de 1 a 6 átomos de carbono, sendo que ao menos um grupo R^1 é metóxi ou etóxi, R^2 é alquila, alquenila, arila, alcarila ou aralquila com até 18 átomos de carbono e G é um grupo alquileno de 1 a 12 átomos de carbono.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o mercaptosilano bloqueado é selecionado do grupo que consiste de tioacetato de 2-trietoxisilil-1-etil; tioacetato de 2-trimetoxisilil-1-etil; tioacetato de 2-(metildimetoxisilil)-1-etil; tioacetato de 3-trimetoxisilil-1-propil; tioacetato de trietoxisililmetil; tioacetato de trimetoxisililmetil; tioacetato de triisopropoxisililmetil; tioacetato de metildietoxisililmetil; tioacetato de metildimetoxisililmetil; tioacetato de metildiisopropoxisililmetil; tioacetato de dimetiletoxissililmetil; tioacetato de dimetilmetoxissililmetil; tioacetato de dimetilisopropoxissililmetil; tioacetato de 2-triisopropoxissilil-1-etil; tioacetato de 2-(metildietoxissilil)-1-etil; tioacetato de 2-(metildiisopropoxissilil)-1-etil; tioacetato de 2-(dimetiletoxissilil)-1-etil; tioacetato de 2-(dimetilmetoxissilil)-1-etil; tioacetato de 2-(dimetilisopropoxissilil)-1-etil; tioacetato de 3-trietoxissilil-1-propil; tioacetato de 3-triisopropoxissilil-1-propil; tioacetato de 3-metildietoxissilil-1-propil; tioacetato de 3-metildimetoxissilil-1-propil; tioacetato de 3-metildiisopropoxissilil-1-propil; 1-(2-trietoxissilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano; 1-(2-trietoxissilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano; 2-trietoxissilil-5-tioacetilnorborneno; 2-trietoxissilil-4-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxissilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxissilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno; tioacetato de 6-trietoxissilil-1-hexil; tioacetato de 1-trietoxissilil-5-hexil; tioacetato de 8-trietoxissilil-1-octil; tioacetato de 1-trietoxissilil-7-octil; tioacetato de 6-trietoxissilil-1-hexil; tioacetato de 1-trietoxissilil-5-octil; tioacetato de 8-trimetoxissilil-1-octil; tioacetato de 1-trimetoxissilil-7-octil; tioacetato de 10-trietoxissilil-1-decil; tioacetato de 1-trietoxissilil-9-decil; tioacetato de 1-trietoxissilil-2-butil; tioacetato de 1-trietoxissilil-3-butil; tioacetato de 1-trietoxissilil-3-metil-2-butil; tioacetato de 1-trietoxissilil-3-metil-3-butil; tiooctanoato de 3-trimetoxissilil-1-propil; tiopalmitato de 3-trietoxissilil-1-propil; tiooctanoato de 3-trietoxissilil-1-propil; tiobenzoato de 3-trietoxissilil-1-propil; tio-2-etilhexanoato de 3-trietoxissilil-1-propil; tioacetato de 3-metildiacetoxissilil-1-propil; tioacetato de 3-triacetoxissilil-1-propil; e tioacetato de 2- metildiacetoxissilil-1-etil.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a faixa de equivalentes em mols do metal alcalino, do metal alcalino terroso, do derivado básico de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em relação ao

composto polissulfano contendo organosilício é de 1:1 a 10:1.

5 10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a faixa do sal de metal do composto polissulfano contendo organosilício em relação ao haleto de acila é de 1,25:1 a 1:1 em equivalentes em moles ou em relação ao dihaleta de carbonila é de 2,25:1 a 2:1 em equivalentes em moles.

10 11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a reação entre o composto polissulfano contendo organosilício e o metal alcalino, o metal alcalino terroso ou o derivado básico de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso é conduzida a uma temperatura na qual o metal ou o derivado do metal está no estado líquido.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a reação entre o sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício e o haleto de acila ou o dihaleta de carbonila é conduzida a uma temperatura de 10° C a 50° C.

15 13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que é conduzido em solvente.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que o solvente é selecionado do grupo que consiste de tolueno, benzeno, xileno, hexano, heptano, isooctano e octano.

Resumo

Processo para a produção de mercaptosilanos bloqueados.

Um processo para a manufatura de mercaptosilano bloqueado compreendendo: reagir ao menos um composto polissulfano contendo organosilício de fórmula geral: $(R^1_3SiG)_2S_n$, na qual cada R^1 é independentemente metóxi, etóxi ou alquila com de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, sendo que ao menos um grupo R^1 é metóxi ou etóxi, G é um grupo alquilenos de 1 a cerca de 12 átomos de carbono e n é de 2 a cerca de 8, com ao menos um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou um derivado básico de um metal alcalino ou de um metal alcalino terroso para fornecer o correspondente sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício: e reagir o sal metálico do composto polissulfano contendo organosilício com um haleto de acila ou um dihaleta de carbonila para fornecer um mercaptosilano bloqueado.