



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

(11) PI 0718230-9 B1

(22) Data do Depósito: 03/10/2007

(45) Data de Concessão: 26/12/2017



(54) Título: "SILANO MERCAPTOFUNCIONAL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E PARTICULADO DE ESCOAMENTO LIVRE TRATADO COM SILANO MERCAPTOFUNCIONAL"

(51) Int.Cl.: C07F 7/18; C09C 3/12; C08K 5/54

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2006 US 11/544.132

(73) Titular(es): MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

(72) Inventor(es): ANTONIO CHAVES; ERIC RAYMOND POHL; RICHARD W. KRUSE

"SILANO MERCAPTOFUNCIONAL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E PARTICULADO DE ESCOAMENTO LIVRE TRATADO COM SILANO MERCAPTOFUNCIONAL"

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente divulgação refere-se aos silanos mercaptofuncionais e à sua preparação. Estes silanos reduzem ou eliminam a geração de compostos orgânicos voláteis (VOC's) durante o uso, auxiliam no processamento de materiais elastoméricos com enchimento e aumentam as propriedades de uso final dos elastômeros com enchimento.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

10 Os mercaptossilanos e o seu uso como agentes de união em elastômeros com enchimento são conhecidos na técnica. Entretanto, os silanos até agora conhecidos são muito reativos com os enchimentos e os elastômeros convencionais e são, portanto, difíceis de usar. Quando os silanos conhecidos são usados em níveis necessários para obter a união ótima do enchimento ao elastômero hospedeiro, o elastômero com enchimento não curado tipicamente
15 exibe curtos tempos de queima e enchimento insatisfatoriamente dispersado. São necessários longos tempos de queima para a mistura do enchimento e outros ingredientes com o elastômero, a extrusão do elastômero não curado e a fabricação de artigos a partir dele sem reticulação prematura ou formação de compostos de altas viscosidades. Requer-se a boa dispersão do enchimento para obter propriedades satisfatórias e de uso final, tais como a capacidade de suportar a desintegração, o desgaste, a resistência ao rasgo, e assim por diante.
20 Os silanos conhecidos são também derivados de monoálcoois que geram emissões de composto orgânico volátil (VOC) durante a sua fabricação e uso.

As Patentes U.S. Nºs 6.548.594 e 6.849.754 descrevem agentes de união de mercaptossilano contendo grupos alcóxi de C₉-C₃₀. Embora estes compostos ofereçam emissões reduzidas de VOC, o processamento da borracha que os contém e o seu
25 desempenho como agentes de união poderiam aceitar aperfeiçoamentos.

Além da necessidade de reduzir os VOC's durante a preparação de elastômeros inorgânicos com enchimentos, há também uma necessidade de aperfeiçoar a dispersão dos enchimentos inorgânicos nos elastômeros, ao mesmo tempo mantendo a processabilidade das composições. A melhor dispersão aperfeiçoa o desempenho dos artigos curados feitos
30 com os elastômeros com enchimento, tais como os pneus, por redução de sua resistência de rodagem, acúmulo de calor e desgaste.

Os derivados de glicol de organossilanos são conhecidos na técnica. Recentemente, os presentes inventores abordaram, nos Pedidos de Patentes U. S. Nºs 11/358.550, 11/358.818, 11/358.369, e 11/358.861, a queima, as emissões de VOC e o
35 desempenho de união de elastômeros com enchimento usando silanos organofuncionais ou misturas de silanos organofuncionais que contêm grupos mercaptana tanto bloqueados quanto livres. Os presentes inventores também abordaram, nos Pedidos de Patentes U. S.

N^{os} 11/505.055, 11/505.166, e 11/505.178, a queima, as emissões de VOC e o desempenho de união dos elastômeros com enchimento usando silanos organofuncionais ou misturas de silanos organofuncionais que contêm grupos mercaptana tanto de dispersão quanto livres. Além disso, os presentes inventores abordaram, no Pedido de Patente U. S. Nº 11/104.103, as emissões de VOC de silanos organofuncionais contendo grupos alcanodioxilsilila. Os conteúdos inteiros dos Pedidos de Patentes U.S. N^{os} 11/358.550; 11/358.818; 11/358.681; 11/505.055; 11/505.166; 11/505.178; e 11/104.103 são incorporados por referência neste documento.

Entretanto, ainda há uma necessidade de aperfeiçoar adicionalmente o desempenho de união de silanos organofuncionais para conferir melhores propriedades de desgaste e reforço aos materiais elastoméricos, ao mesmo tempo mantendo as emissões de VOC baixas a partir dos materiais elastoméricos com enchimento e artigos elastoméricos durante a sua preparação e uso.

RESUMO DA INVENÇÃO

Em uma modalidade, a presente invenção proporciona silano mercaptofuncional de Fórmula geral (1):



onde:

cada ocorrência de G¹, G², G³, e G⁴ é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 átomos de carbono, selecionado a partir do grupo consistindo em grupos divalentes derivados por substituição de um hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um heterocarboneto divalente substituído contendo 2 a 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etéreo (-O-) e/ou enxofre (-S-);

cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, R₂C=NO-, R₂NO-, -R, (HO)_{d-1}G⁵O-, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reta, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, G⁵ é independentemente um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de cerca de 4 a cerca de 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

cada ocorrência de Z^β, que forma uma estrutura de conexão entre dois átomos de silício, é [-OG⁵(OH)_{d-2}O-]_{0,5}, onde cada ocorrência de G⁵ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

cada ocorrência de Z⁰, que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é

independentemente dada por $-OG^5(OH)_{d-2}O-$, onde G^5 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbílico de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

5 cada ocorrência dos subscritos d, m, n, o e p independentemente é um número inteiro, onde d é de 2 a 6 em uma primeira modalidade, 2 ou 3 em uma segunda modalidade e 2 em uma terceira modalidade; m é 0 a 20; n é 0 a 18; o é 0 a 20; e p é 0 a 20, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

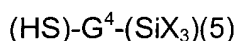
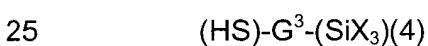
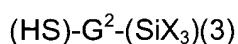
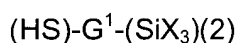
DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 A expressão "silano organofuncional", conforme usada neste documento, será entendida significar um silano dimérico, oligomérico ou polimérico possuindo funcionalidade mercaptana e dímeros, oligômeros e/ou polímeros de silano nos quais as unidades de silano adjacentes estão ligadas umas às outras através de estruturas de dialcoxissilano de conexão derivadas de compostos contendo poliidróxi.

15 Será entendido que todas as faixas neste documento incluem todas as subfaixas entre elas. Também será entendido que todas as listagens de elementos de um grupo podem adicionalmente compreender as combinações de quaisquer dois ou mais elementos do grupo.

De acordo com a invenção, os silanos mercaptofuncionais de Fórmula geral (1) são preparados pelo processo que compreende reagir

20 a) pelo menos um silano mercaptofuncional selecionado a partir do grupo que consiste nas Fórmulas gerais (2), (3), (4) e (5):



onde:

30 cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbílico contendo de 1 a 30 átomos de carbono, derivado por substituição de um hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um grupo heterocarboneto divalente contendo 2 a 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etéreo (-O-) e/ou enxofre (-S-);

35 cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, $R_2C=NO-$, R_2NO- , -R, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reta, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, com a condição que pelo menos um, e vantajosamente, dois de X sejam grupos

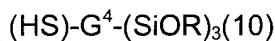
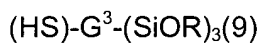
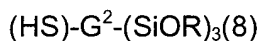
hidrolisáveis; com

b) um ou mais compostos contendo poliídrosi de Fórmula geral (6):



5 onde G^5 é um grupo hidrocarbila de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarbila de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo e d é um número inteiro de 2 a 6, sob condições de reação de transesterificação, com isso produzindo o silano mercaptofuncional (1).

Em uma modalidade particular da invenção, os reagentes de silano são os trialcoxissilanos representados por pelo menos uma das Fórmulas gerais (7) e (10):



onde:

15 cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 12 átomos de carbono derivado por substituição de um hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila;

cada R independentemente tem um dos significados antes estabelecidos e, vantajosamente, é um grupo metila, etila, propila, isopropila, n-butila ou sec-butila.

20 Em uma modalidade neste documento, em um dímero, oligômero, ou polímero de silano, cada unidade de silano do dímero, oligômero ou polímero está ligada a uma unidade de silano adjacente através de um grupo de conexão resultante da reação do(s) monômero(s) de silano selecionado(s) com um ou mais compostos contendo poliídrosi da Fórmula geral (11):



onde G^5 é um grupo hidrocarbila de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarbila de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo e d é um número inteiro de 2 a 6, mais especificamente de 2 a 4, e ainda mais especificamente 2.

30 Em uma modalidade neste documento, o composto contendo poliídrosi de Fórmula (11) é um diol (glicol) de pelo menos uma das Fórmulas gerais (12) e (13):



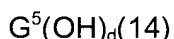
35 onde R^0 é independentemente dado por um dos elementos listados acima para R, f é 2 a 15 e e é 2 a 7.

Alguns exemplos não limitativos representativos de tais dióis são $HOCH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH(CH_3)CH_2OH$,

(CH₃)₂C(OH)CH₂CH(OH)CH₃, CH₃CH(OH)CH₂CH₂OH, os dióis possuindo um grupo contendo oxigênio etéreo, tais como HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH, HOCH₂CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂OH, HOCH₂CH(CH₃)OCH₂CH(CH₃)OH, e os dióis possuindo uma cadeia principal de poliéter, tais como HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH, um diol de

5 Fórmula (12), onde R⁰ é hidrogênio ou metila e e é 3 a 7.

Em uma outra modalidade neste documento, o composto contendo poliídrosi de Fórmula (11) possui funcionalidade hidroxila superior, tal como os trióis e os tetróis, de Fórmula geral (14):



10 onde G⁵ é um grupo hidrocarbila substituído de 2 a 15 átomos de carbono ou um heterocarboneto substituído de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo; e d é um número inteiro de 3 a 6.

Alguns exemplos não limitativos de compostos de funcionalidade hidroxila superior (14) incluem o glicerol, o trimetiletano, o trimetilopropano, o 1,2,4-butanotriol, o 1,2,6-
15 hexanotriol, o pentaeritritol, o dipentaeritritol, o tripentaeritritol, o manitol, o galacticol, o sorbitol, e as suas combinações. As misturas de compostos contendo poliídrosi de Fórmulas (11)-(14) podem também ser usadas neste documento.

Em uma modalidade do processo preparativo geral descrito acima, pelo menos um trialcoxissilano mercaptofuncional selecionado dentre as Fórmulas (7), (8), (9) e/ou (10) é
20 transesterificado com pelo menos um diol de Fórmula (11), opcionalmente, na presença de um catalisador de transesterificação, tal como o ácido para-toluenossulfônico, para proporcionar o silano mercaptofuncional de Fórmula (1).

Em uma aplicação da modalidade precedente do processo preparativo geral, pelo menos um mercaptotrialcoxissilano de Fórmulas (7), (8), (9) e (10), onde:

25 cada ocorrência de G¹, G², G³, e G⁴ é independentemente um grupo hidrocarbilo contendo de 1 a 30 átomos de carbono derivado por substituição de um hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, mais especificamente um grupo alquilenos de cadeia reta ou ramificada de 1 a 6 átomos de carbono, ainda mais especificamente de 1 a 3 átomos de carbono, ainda mais especificamente 3 átomos de carbono;

30 cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em alquila reta, cíclica e ramificada, alquenila, arila e aralquila contendo até 18 átomos de carbono;

é transesterificado com pelo menos um diol de Fórmula (12), onde:

35 cada ocorrência de R⁰ e f é independentemente dado por um dos elementos listados acima para R e hidrogênio, e f é 2 a 15, mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de 1 a 6 átomos de carbono e f é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 6, e ainda mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é

independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de 1 a 3 átomos de carbono e f é um número inteiro de 2 a 4, e mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta de 1 ou 2 átomos de carbono e com a condição que pelo menos um R⁰ seja um grupo alquila e f seja um número inteiro de 2 ou 3, opcionalmente na presença de catalisadores de transesterificação, tais como o exemplo não limitativo do ácido para-toluenossulfônico, para proporcionar um silano mercaptofuncional de Fórmula (1):



10 onde:

cada ocorrência de G¹, G², G³ e G⁴ é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 átomos de carbono derivado por substituído de um hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, mais especificamente um grupo alquilenos de cadeia reta ou ramificada de 1 a 6 átomos de carbono, ainda mais especificamente de 1 a 3 átomos de carbono e até mais especificamente 3 átomos de carbono;

15 cada ocorrência de Z^β, que forma uma estrutura de conexão entre dois átomos de silício, é independentemente [-O(R⁰CR⁰)_fO-]_{0,5}, onde cada ocorrência de R⁰ é independentemente dada por um dos elementos listados acima para R, e f é de 2 a 15, e mais especificamente cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de 1 a 6 átomos de carbono e f é um número inteiro de 2 a 6, e ainda mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de cerca de 1 a 3 átomos de carbono e f é um número inteiro de 2 a 4, e mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta de 1 ou 2 átomos de carbono e com a condição que pelo menos um R⁰ seja um grupo alquila e f seja um número inteiro de 2 ou 3;

20 cada ocorrência de Z^θ, que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente -O(R⁰CR⁰)_fO-, onde cada ocorrência de R⁰ é independentemente dada por um dos elementos listados acima para R, e f é 2 a 15, e mais especificamente cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de 1 a 6 átomos de carbono e f é um número inteiro de 2 a 6, e ainda mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de 1 a 3 átomos de carbono e f é um número inteiro de 2 a 4, e mais especificamente, cada ocorrência de R⁰ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em hidrogênio e um grupo alquila de cadeia reta de 1 ou 2

átomos de carbono e com a condição que pelo menos um R^0 seja um grupo alquila e f seja um número inteiro de 2 ou 3;

cada ocorrência de X é independentemente -OR, onde cada ocorrência de R é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em alquila reta, cíclica e ramificada, alquenila, arila e aralquila contendo até 18 átomos de carbono; e,

cada ocorrência de m, n, o, e p independentemente é um número inteiro, onde m é de 0 a 20, mais especificamente de 0 a 5 e ainda mais especificamente de 0 a 2; n é especificamente de 0 a 18, mais especificamente de 0 a 4, e ainda mais especificamente de 0 a 2 e até mais especificamente 1 ou 2; o é especificamente de 0 a 20, mais especificamente de 0 a 5, ainda mais especificamente de 0 a 2 e até mais especificamente 1 ou 2; p é especificamente de 0 a cerca de 20, mais especificamente de 0 a 5 e ainda mais especificamente de 0 a 2; com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

Em uma outra modalidade específica, cada ocorrência de m, n, o e p independentemente é um número inteiro, onde m é de 0 a 2, n é de 0 a 2, o é de 0 a 2 e p é 0 a 2, mais especificamente, m é de 2 a 4, n é de 0 a 2, o é de 0 a 2 e p é 0 e ainda mais especificamente, m é 0, n é de 0 a 2, o é de 0 a 2 e p é 2 a 4, e até mais especificamente, m é 2, n é 0, o é 0 e p é 0, e até mais especificamente, m é 0, n é 0, o é 0 e p é 2.

Em uma outra modalidade específica, cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 e G^4 independentemente é um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada, divalente, de 1 a 6 átomos de carbono, mais especificamente de 1 a 4 átomos de carbono e ainda mais especificamente de 2 ou 3 átomos de carbono.

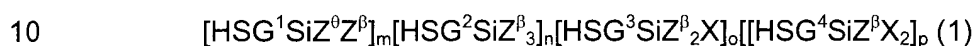
Em uma outra modalidade, G^1 , G^2 , G^3 e G^4 são o mesmo grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 átomos de carbono, mais especificamente o mesmo grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada de cerca de 1 a 6 átomos de carbono, mais especificamente o mesmo grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada de 1 a 4 átomos de carbono e ainda mais especificamente o mesmo grupo alquileno de cadeia reta de 2 ou 3 átomos de carbono.

Em uma outra modalidade, pelo menos um grupo G^1 , G^2 , G^3 e G^4 é diferente do outro grupo G^1 , G^2 , G^3 e G^4 e cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 e G^4 independentemente é um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 átomos de carbono, mais especificamente um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada de 1 a 6 átomos de carbono, ainda mais especificamente um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada de 1 a 4 átomos de carbono e mesmo ainda mais especificamente um grupo alquileno de cadeia reta de 2 ou 3 átomos de carbono.

As condições de reação para preparar os silanos mercaptofuncionais de Fórmula (1) e as suas misturas são razoavelmente amplas e incluem razões molares de silano(s), determinadas por adição da contribuição molar individual dos silanos de Fórmulas (2), (3),

(4) e/ou (5), e do(s) composto(s) contendo poliídrosi de Fórmula (6), de cerca de 0,3 a cerca de 3 moles de composto de Fórmula (6) por mol de grupo silila, mais especificamente de cerca de 0,5 a cerca de 2 moles de composto de Fórmula (6) por mol de grupo silila, e ainda mais especificamente de cerca de 1 a cerca de 1,5 mol de composto de Fórmula (6) por mol de grupo silila, em uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 150°C, uma pressão de cerca de 13,33 Pa a cerca de 266644,74 Pa (0,1 a cerca de 2.000 mm de Hg), e na presença opcional de catalisador e/ou solvente.

Em uma outra modalidade específica neste documento, proporciona-se dialcóxi silano mercaptofuncional e cíclico e/ou de conexão de Fórmula (1):



onde:

cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo derivado por substituição de hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila tendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono;

15 cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, $R_2C=NO-$, R_2NO- , R_2N- , -R, $(HO)_{d-1}G^5O-$, $HO(CR^0_2)_fO-$, e $HO(CR^0_2CR^0_2O)_e-$, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reta, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, G^5 é independentemente um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo, R^0 é independentemente dado por um dos elementos listados para R, f é 2 a 15 e e é 2 a 7;

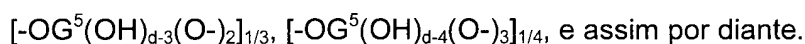
25 cada ocorrência de Z^β , que forma uma estrutura de conexão entre dois átomos de silício, é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]_{0,5}$, $[-O(CR^0_2CR^0_2O)_e-]_{0,5}$ e $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos elementos listados acima para R; e, cada ocorrência de G^5 é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarboneto substituído de 2 a 15 átomos de carbono ou um heterocarboneto substituído de 4 a 15 átomos de carbono e contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

30 cada ocorrência de Z^0 , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-OG^5(OH)_{d-2}O-$, $-O(CR^0_2CR^0_2O)_e-$ e $-O(R^0CR^0)_fO-$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos elementos listados acima para R;

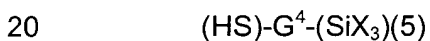
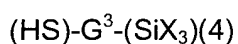
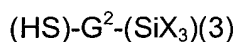
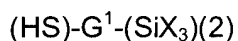
35 cada ocorrência dos subscritos d, e, f, m, n, o e p é independentemente um número inteiro, onde d é de 2 a 6, mais especificamente de 2 a 4 e ainda mais especificamente 2; e é de 2 a 7, mais especificamente de 2 a 4 e ainda mais especificamente 2; f é de cerca de 2 a 15, mais especificamente de 2 a 4 e ainda mais especificamente 3; m é de 0 a 20, mais

especificamente de 0 a 5 e ainda mais especificamente de 1 ou 2; n é de 0 a 18, mais especificamente de 0 a 4 e ainda mais especificamente de 1 ou 2; o é de 0 a 20, e especificamente de 0 a 5, e ainda mais especificamente 1 a 2, e p é de 0 a 20, mais especificamente 0 a 5, e ainda mais especificamente de 0 a 2, com a condição que
 5 m+n+o+p seja igual a, ou maior do que, 2 e com a condição adicional que cada um dos silanos mercaptofuncionais acima mencionados de Fórmula (1) contenha pelo menos um grupo hidrolisável, Z^b ou Z^o.

Será apreciado que a estrutura, [-OG⁵(OH)_{d-2}(O-)]_{0,5}, pode adicionalmente reagir com um terceiro ou mais grupo silila para formar grupos trialcoxissilila, tetraalcoxissilila de
 10 ponte, e assim por diante, e são representados por



De acordo com uma outra modalidade neste documento, proporciona-se um processo para a preparação de silano mercaptofuncional contendo grupos dialcoxissilila cíclicos e/ou de conexão, o qual compreende misturar pelo menos um silano
 15 mercaptofuncional selecionado a partir do grupo que consiste nas Fórmulas (2), (3), (4) e (5):

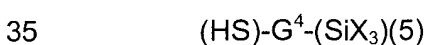
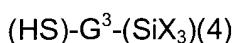
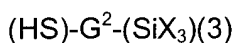
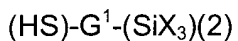


onde cada ocorrência de G¹, G², G³, G⁴ e X tem um dos significados antes estabelecido e com a condição que pelo menos um de X seja um grupo hidrolisável; e transesterificar a mistura com um ou mais compostos contendo poliidróxi de Fórmula geral
 (6):



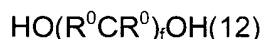
onde cada ocorrência de G⁵ e d tem um dos significados antes estabelecido, vantajosamente na presença de um catalisador de transesterificação.

Em uma outra modalidade, proporciona-se um processo para a preparação de silano mercaptofuncional contendo grupos dialcóxi silila cíclicos e/ou de conexão, o qual
 30 compreende misturar pelo menos um silano mercaptofuncional selecionado a partir do grupo que consiste nas Fórmulas (2), (3), (4) e (5):



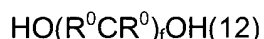
onde cada ocorrência de G¹, G², G³, G⁴ e X tem um dos significados antes estabelecido e com a condição que pelo menos um de X seja um grupo hidrolisável; e

transesterificar a mistura com um ou mais dióis das Fórmulas gerais (12) e (13):



onde R^0 , e, e f têm um dos significados antes estabelecido.

5 Em uma modalidade neste documento, em conexão com os silanos de Fórmula (1), os termos "diol" e "álcool difuncional" referem-se a qualquer estrutura de Fórmula geral (12):

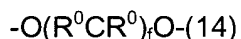


onde f e R^0 são como definidos aqui. Estas estruturas incluem os hidrocarbonetos nos quais dois átomos de hidrogênio são substituídos por -OH de acordo com os compostos de Fórmula (11), supra.

10

Em uma outra modalidade neste documento, em conexão com os silanos de Fórmula (1), o "dialcóxi" e o "alcóxi difuncional" referem-se aos dióis à base de hidrocarbonetos nos quais os dois átomos de hidrogênio da OH foram removidos para dar radicais divalentes, e cujas estruturas são representadas pela fórmula geral (14):

15



onde f e R^0 são como definidos neste documento.

Em mais uma outra modalidade neste documento, em conexão com os silanos de Fórmula (1), o "dialcóxi cíclico" refere-se a um silano ou grupo no qual a ciclização é sobre um átomo de silício por dois átomos de oxigênio, cada um dos quais está unido a um grupo hidrocarboneto divalente comum, tal como é normalmente o caso com os dióis. Em uma modalidade, os grupos dialcóxi cíclicos neste documento são representados por Z^0 , que é importante na formação da estrutura cíclica. Em mais uma outra modalidade, os grupos R^0 , que estão mais estericamente impedidos do que o hidrogênio, promovem a formação de estruturas cíclicas. Ainda em uma modalidade mais adicional, a formação de estruturas cíclicas é também promovida quando o valor de f no diol de Fórmula (12) for 2 ou 3, e mais especificamente 3.

20

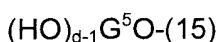
25

Ainda em uma modalidade adicional neste documento, em conexão com os silanos de Fórmula (1), o "dialcóxi de conexão" refere-se a um silano ou grupo no qual dois átomos de silício diferentes estão, cada um, ligados a um átomo de oxigênio, que, por sua vez, está ligado a um grupo hidrocarboneto divalente comum, tal como é normalmente verificado nos dióis. Os grupos dialcóxi de conexão neste documento são representados por Z^β .

30

Ainda em uma modalidade adicional neste documento, em conexão com os silanos de Fórmula (1), o "hidroxialcóxi" refere-se a um silano ou grupo no qual um átomo de hidrogênio da OH foi removido para proporcionar um radical monovalente, e cujas estruturas são representadas pelas Fórmulas gerais (15), (16) e (17):

35





onde G^5 , e, f e R^0 são definidos acima. Os grupos hidroxialcóxi aqui contidos são representados por X.

Ainda em uma outra modalidade neste documento, em conexão com os silanos de
 5 Fórmula (1), o termo "dióis à base de hidrocarbonetos" refere-se aos dióis que contêm dois grupos OH como parte de uma estrutura de hidrocarboneto. Em uma outra modalidade, os heteroátomos (diferentes dos oxigênios nos grupos OH) estão ausentes destes dióis à base de hidrocarbonetos, em particular os grupos éter. Em uma modalidade, os dióis de hidrocarbonetos que contêm heteroátomos, tais como o oxigênio, são representados pela
 10 Fórmula (13):



Em uma outra modalidade, estes dióis não tendem a formar estruturas cíclicas com o grupo silila por causa do tamanho do anel que é 8 átomos ou maior, que são menos prováveis de formar do que os anéis que contêm 5 ou 6 átomos.

15 As estruturas de Fórmula (12) serão referidas neste documento como "o diol apropriado" ou o "glicol" prefixado pelo grupo hidrocarboneto particular associado com os dois grupos OH. Em uma modalidade específica, alguns exemplos não limitativos da Fórmula (12) incluem o neopentilglicol, o 1,3-butanodiol, o 2-metil-1,3-propanodiol e o 2-metil-2,4-pentanodiol.

20 As estruturas de Fórmula (14) serão referidas neste documento como o dialcóxi apropriado prefixado pelo grupo hidrocarboneto particular associado com os dois grupos OH, por exemplo, os dióis neopentilglicol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol correspondem, neste documento, aos grupos dialcóxi neopentilglicóxi, 1,3-butanodialcóxi, 2-metil-1,3-propanodialcóxi e 2-metil-2,4-pentanodialcóxi, respectivamente.

25 Em conexão com Z^β , as notações $[-\text{OG}^5(\text{OH})_{d-2}\text{O-}]_{0,5}$, $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O-}]_{0,5}$, e $[-\text{O}(\text{CR}^0_2\text{CR}^0_2\text{O})_e-]_{0,5}$ referem-se à metade de um grupo dialcóxi de conexão que pode conectar-se a diferentes grupos silila presentes nos silanos mercaptofuncionais de Fórmula (1). Estas notações são usadas em conjunção com um átomo de silício e elas são consideradas neste documento significar que metade de um grupo dialcóxi está ligada ao
 30 átomo de silício associado. Entende-se que a outra metade do grupo dialcóxi está ligada a um átomo de silício que ocorre em outro lugar na estrutura molecular global que está sendo descrita. Assim, em uma modalidade, os grupos dialcóxi $[-\text{OG}^5(\text{OH})_{d-2}\text{O-}]_{0,5}$, $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O-}]_{0,5}$ e $[-\text{O}(\text{CR}^0_2\text{CR}^0_2\text{O})_e-]_{0,5}$ mediam as ligações químicas que mantêm dois átomos de silício juntos, quer estes dois átomos de silício ocorram de modo intermolecular, quer ocorram de modo intramolecular. Em uma modalidade, no caso de $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O-}]_{0,5}$ e $[-\text{O}(\text{CR}^0_2\text{CR}^0_2\text{O})_e-]_{0,5}$, se os grupos $(\text{R}^0\text{CR}^0)_f$ e $(\text{CR}^0_2\text{CR}^0_2\text{O})_e$ forem assimétricos, uma ou outra extremidade de $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{O-}]_{0,5}$ e $[-\text{O}(\text{CR}^0_2\text{CR}^0_2\text{O})_e-]_{0,5}$ pode estar ligada a qualquer um dos dois átomos de
 35

silício requeridos para completar as estruturas dos silanos de Fórmula (1).

Ainda em uma outra modalidade adicional neste documento, em conexão com os silanos de Fórmulas (1), (2), (3), (4), (5), (7), (8), (9), e (10), a "alquila" inclui os grupos alquila retos, ramificados e cíclicos; a "alquenila" inclui qualquer grupo alquenila reto, ramificado, ou cíclico contendo uma ou mais ligações duplas carbono-carbono, onde o ponto de substituição pode ser em uma ligação dupla carbono-carbono ou em outra parte no grupo; a "arila" inclui o grupo não limitativo de qualquer hidrocarboneto aromático a partir do qual um átomo de hidrogênio tenha sido removido; a "aralquila" inclui, porém não está limitada a quaisquer dos grupos alquila antes mencionados, nos quais um ou mais átomos de hidrogênio tenham sido substituídos pelo mesmo número de substituintes arila (como definidos neste documento) iguais e/ou diferentes. Os exemplos específicos de alquilas incluem, porém não estão limitados à metila, etila, propila e isobutila. Os exemplos específicos de alquenilas incluem, porém não estão limitados à vinila, propenila, aliila, metalila, etilidenila norbornano, etilideno norbornila, etilidenila norborneno e etilideno norbornenila. Os exemplos específicos de arilas incluem, porém não estão limitados à tolila, xilila, fenila e naftalenila. Os exemplos específicos de aralquilas incluem, porém não estão limitados à benzila e fenetila.

Em uma outra modalidade neste documento, em conexão com os silanos de Fórmulas (1), (2), (3), (4), (5), (7), (8), (9), e (10), a "alquila cíclica", a "alquenila cíclica" também incluem as estruturas bicíclicas, tricíclicas, e cíclicas superiores, bem como as estruturas cíclicas antes mencionadas adicionalmente substituídas com grupos alquila, alquenila. Os exemplos representativos de "alquila cíclica", "alquenila cíclica" incluem, porém não estão limitados à norbornila, norbornenila, etilnorbornila, etilnorbornenila, etilcicloexila, etilcicloexenila, cicloexilcicloexila e ciclododecatrienila.

Em uma outra modalidade neste documento, o silano é um descrito pela Fórmula (1), na qual G^1 , G^2 , G^3 e G^4 são, independentemente, um grupo divalente derivado por substituição de alquila de C_1 - C_{12} ; X é -R e/ou -OR, onde R é metila, etila e/ou $-O(R^0CR^0)_fOH$; Z^β é $[-O(R^0CR^0)_fO^-]_{0,5}$ e Z^0 é $-O(R^0CR^0)_fO^-$, onde R^0 é hidrogênio ou metila, f é 2 ou 3 e m, n, o e p são 0 a 2, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

Ainda em uma outra modalidade neste documento, o silano é um descrito pela Fórmula (1), na qual G^1 , G^2 , G^3 e G^4 são, independentemente, um grupo divalente derivado por substituição de alquila de cadeia reta de C_3 - C_6 ; X é -OR, onde R é etila ou $-O(R^0CR^0)_fOH$; Z^β é $[-O(R^0CR^0)_fO^-]_{0,5}$ e Z^0 é $-O(R^0CR^0)_fO^-$, onde R^0 é hidrogênio ou metila, f é 2 ou 3 e m, n, o e p são 0 a 2, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

Alguns exemplos representativos de G^1 , G^2 , G^3 e G^4 incluem, porém não estão limitados àqueles selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquileno

ramificados de 1 a 30 átomos de carbono e incluem os exemplos não limitativos, tais como - $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, e - $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$; dietileno cicloexano; fenileno; quaisquer das estruturas deriváveis de divinilbenzeno, tais como os exemplos não limitativos de
 5 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ e - $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, onde a notação C_6H_4 significa um anel de benzeno dissubstituído; quaisquer das estruturas deriváveis de dipropenilbenzeno, tais como os exemplos não limitativos de - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, onde a notação C_6H_4 significa um anel de benzeno dissubstituído; quaisquer das estruturas deriváveis de piperileno, tais como os exemplos não limitativos de - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, -
 10 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)^-$, e - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)^-$; quaisquer dos isômeros de - CH_2CH_2^- norbornila-; quaisquer das estruturas monoinsaturadas deriváveis de mirceno contendo um $\text{C}=\text{C}$ trissubstituído, tais como os exemplos não limitativos de -
 $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, -
 $\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-$
 15 $)\text{CH}_3[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, e - $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]]^-$; e quaisquer das estruturas monoinsaturadas deriváveis de mirceno não tendo um $\text{C}=\text{C}$ trissubstituído, tais como os exemplos não limitativos de

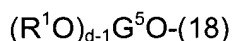
- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^-$, -
 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, - $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^-$, -
 20 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^-$, -
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ e - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$; - $(\text{CH}_2)_g^-$,
 onde g é um número inteiro de 1 a 30, o qual representa as alquilas de cadeias retas terminais adicionalmente substituídas terminalmente na outra extremidade, tais como os
 exemplos não limitativos de - CH_2^- , - CH_2CH_2^- , - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, e -
 25 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$; seus análogos beta-substituídos, tais como -
 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_i\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, onde i é preferivelmente 0 a 16; grupos alquilenos substituídos com metila, tais como os exemplos não limitativos de - CH_2CH_2^- metilcicloexila-, -
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$; quaisquer das estruturas deriváveis de isopreno,
 tais como - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, - $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)^-$, -
 30 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ e - $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^-$; qualquer estrutura derivável
 de cloreto de metalila; quaisquer das estruturas deriváveis de butadieno, tais como os
 exemplos não limitativos de - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, e - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)^-$; e
 quaisquer dos dirradicais obteníveis a partir de norbornano, cicloexano, ou ciclopentano, por
 perda de dois átomos de hidrogênio.

35 Em mais uma outra modalidade neste documento, G^1 , G^2 , G^3 e G^4 são
 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, X is - $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ e Z^β é $[-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-]_{0,5}$ e Z^θ é -
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$.

Em mais uma modalidade adicional, alguns exemplos não limitativos representativos dos grupos R e R⁰ são hidrogênio, alquilas de cadeias ramificadas e retas de 1 a 18 átomos de carbono ou mais, tais como os exemplos não limitativos de metila, etila, propila, isopropila, butila, octenila, cicloexila, fenila, benzila, tolima e alila.

5 Em uma modalidade, os grupos R são selecionados a partir de alquilas de C₁ a C₄ e hidrogênio e os grupos R⁰ são selecionados a partir de hidrogênio, metila, etila e propila.

Em uma outra modalidade, alguns exemplos não limitativos específicos de X são os grupos metóxi, etóxi, isobutóxi, propóxi, isopropóxi, acetóxi, oximato, hidroxialcóxi monovalente derivados dos dióis, -O(R⁰CR⁰)_fOH, onde R⁰ e f são definidos como neste
10 documento, tais como os exemplos não limitativos de 2-hidroxietóxi, 2-hidroxipropóxi, 3-hidróxi-2,2-dimetilpropóxi, 3-hidroxipropóxi, 3-hidróxi-2-metilpropóxi, 3-hidroxibutóxi, 4-hidróxi-2-metilpent-2-óxi, e 4-hidroxibut-1-óxi e grupos éter alcóxi monovalentes das Fórmulas gerais (18), (19), e (20):



onde R¹ é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em grupos alquila retos, cíclicos ou ramificados, grupos alquenila, grupos arila e grupos aralquila que contêm de 1 a 18 átomos de carbono; e R⁰, G⁵, e e f são definidos como neste
20 documento. Em uma modalidade, X pode também ser um grupo alquila monovalente, tal como os exemplos não limitativos de metila e etila.

Em uma modalidade específica, X é um dos exemplos não limitativos de metóxi, etóxi, acetóxi, metila, etila, 2-hidroxietóxi, 2-hidroxipropóxi, 3-hidróxi-2,2-dimetilpropóxi, 3-hidroxipropóxi, 3-hidróxi-2-metilpropóxi, 3-hidroxibutóxi, 4-hidróxi-2-metilpent-2-óxi, e 4-
25 hidroxibut-1-óxi.

Em uma modalidade, alguns exemplos não limitativos específicos de Z^β e Z^θ são os grupos alcóxi divalentes derivados de dióis, tais como etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,4-butanodiol, cicloexano dimetanol e pinacol. Em uma outra modalidade,
30 alguns exemplos mais não limitativos específicos de Z^β e Z^θ são os grupos alcóxi divalentes derivados de etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol.

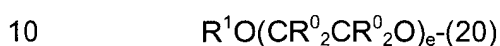
Em uma modalidade específica neste documento, Z^β e Z^θ são grupos alcóxi divalentes derivados de 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-
35 2,4-pentanodiol e suas combinações. Em uma modalidade, o teor de dialcóxi cíclico dos silanos aqui contidos deve ser mantido suficientemente alto em relação ao teor total de dialcóxi presente, para impedir a reticulação excessiva, o que resultaria em gelificação. Em

uma modalidade aqui contida, o teor de dialcóxi silila cíclico dos silanos pode ser de cerca de 10 a cerca de 100 moles por cento da concentração total de grupos silila, especificamente de cerca de 25 a cerca de 90 moles por cento da concentração total de grupos silila e mais especificamente de cerca de 50 a cerca de 70 moles por cento da concentração total de grupos silila. Em uma outra modalidade aqui contida, a reticulação excessiva pode também ser evitada se X na estrutura de Fórmula (1) for grande, tal como, por exemplo, é o caso quando o e p forem de cerca de 1 a cerca de 5 e/ou quando o número de fragmentos, $[HSG^2Z^{\beta}_3]$, na estrutura de Fórmula (1) for baixo, especificamente, quando o for 0 e 1.

Em mais uma modalidade adicional, alguns exemplos não limitativos representativos dos silanos mercaptofuncionais aqui contidos, tais como aqueles que contêm grupos dialcoxissilila cíclicos e/ou de conexão, incluem, porém não estão limitados ao 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1,1-dimetil-butóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-((3-[2-mercaptopropil]-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-ilóxi)-2-metil-propóxi)-bis-[3-hidróxi-2-metil-propóxi]-silanil)-propano-1-tiol; 3-[[3-[[3-bis-(3-hidróxi-2-metil-propil)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-1-metil-propóxi)-(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2-metil-propan-1-ol; 3-[[3-((3-hidróxi-3-metil-propóxi)-3-mercaptopropil)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1-metil-propóxi]-silanilóxi)-2-metil-propóxi-(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-3-mercaptopropil]-silanil]-2-metilpropan-1-ol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-propóxi}-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-butano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-3-benzeno-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1,1-dimetil-butóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-cicloexano-1-tiol; 3-((3-[2-mercaptopropil]-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi)-2-metil-propóxi)-dietóxi]-silanil)-metano-1-tiol; 3-[[3-[[3-bis-(3-hidróxi-2,2-dimetil-propil)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2,2-dimetil-propóxi)-(3-hidróxi-2,2-dimetil-propóxi)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2,2-dimetil-propan-1-ol; 3-[[3-((3-hidróxi-3-fenil-propóxi)-3-mercaptopropil)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-fenil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-fenil-1-propóxi]-silanilóxi)-2-fenil-propóxi-(3-hidróxi-2-fenil-propóxi)-3-mercaptopropil]-silanil]-2-fenilpropan-1-ol; 3-[[3-((3-hidróxi-2-metil-propóxi)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi)-2-metil-propóxi]-metil]-3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2-metil-propan-1-ol, e as suas combinações.

Além disso, em uma outra modalidade neste documento, entende-se que estas composições de silano podem também conter grupos alcóxi mercaptofuncionais e

monofuncionais. Em uma modalidade adicional neste documento, os silanos mercaptofuncionais contendo somente grupos alcóxi monofuncionais podem ser usados como reagentes na preparação dos silanos aqui contidos. Entretanto, entende-se em uma modalidade que estes grupos alcóxi monofuncionais podem contribuir para as emissões de VOC durante o uso, se os álcoois monofuncionais que forem formados na hidrólise dos silanos tiverem alta pressão de vapor na temperatura ambiente. Em uma modalidade adicional, alguns exemplos não limitativos de grupos alcóxi monofuncionais de alta ebulição são aqueles tais como os grupos alcóxi cujas estruturas são representadas pela Fórmula geral (2)



onde R^0 , R^1 e e são definidos como neste documento. Em uma outra modalidade, além disso, entende-se que os hidrolisados e/ou condensados parciais destes silanos monofuncionais cíclicos e/ou de conexão (i.e., dialcóxi mercaptofuncional e siloxanos e/ou silanóis cíclicos e/ou de conexão) podem também ser incluídos pelos silanos aqui contidos, pelo fato de que estes hidrolisados e/ou condensados parciais serão um produto lateral da maior parte dos métodos de manufatura dos silanos descritos neste documento ou podem ocorrer na armazenagem, especialmente em condições úmidas, ou sob condições nas quais a água residual que permanece a partir de sua preparação não é completamente removida subsequente à sua preparação.

20 Além disso, em uma outra modalidade específica, a hidrólise parcial a substancial dos silanos de Fórmula (1) formará silanos que contêm ligações de siloxano, i.e., $Z^\beta = (-O-)$ _{0,5}, e são incluídos pelos silanos descritos neste documento; e em uma modalidade mais específica, eles podem ser deliberadamente preparados por incorporação da estequiometria apropriada ou um excesso de água nos métodos de preparação descritos neste documento para os silanos. Em uma modalidade, as estruturas de silano aqui contidas, que incluem os hidrolisados e os siloxanos, são descritas nas estruturas representadas pela Fórmula (1), onde $Z^\beta = (-O-)$ _{0,5} e/ou $X^\alpha = OH$ são substantivos (i.e., substancialmente maiores do que zero), por exemplo, a razão de $(-O-)$ _{0,5} para $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]$ _{0,5} é especificamente de 1 a 99, mais especificamente de 1 a 20, e ainda mais especificamente de 1 a 5, e com a condição que o silano de Fórmula (1) contenha pelo menos um Z^β que seja $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]$ _{0,5} ou pelo menos um Z^β que seja $-OG^5(OH)_{d-2}O-$. Em uma modalidade neste documento, a razão de grupo de conexão de siloxano, $(-O-)$ _{0,5} para o grupo de conexão de dióxi, $[-O(R^0CR^0)_fO-]$ _{0,5}, está dentro de uma faixa de cerca de 0 a cerca de 1. Em uma outra modalidade, a razão está dentro de uma faixa de cerca de 0 a cerca de 0,2. Em uma modalidade adicional, a razão está dentro de uma faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,15.

35 Em uma outra modalidade neste documento, os silanos mercaptofuncionais aqui contidos, incluindo as suas misturas, podem ser carregados sobre um veículo particulado,

tal como polímero poroso, negro-de-fumo, um material silicioso, tal como sílica, e similares, de modo que eles estejam na forma sólida para adição à borracha em uma operação de composição da borracha.

Em uma modalidade adicional aqui contida, os silanos mercaptofuncionais de Fórmula (1) neste documento e as suas misturas podem ser preparados pelo processo preparativo geral como descrito neste documento, dos quais existem diversas modalidades específicas. Geralmente, em uma modalidade, o processo para preparar um silano ou uma mistura de silanos de Fórmula (1) envolve uma reação de transesterificação entre um ou mais alcoxissilanos de Fórmulas (2), (3), (4) e (5) e um ou mais compostos contendo poliálcool de Fórmulas (6), (11), (12) e (13).

Em uma modalidade, o processo para preparar o silano mercaptofuncional de Fórmula (1) compreende:

a) misturar pelo menos um mercaptossilano de Fórmulas gerais (2), (3), (4) e/ou (5); onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , G^4 , e X é como definida neste documento, e com a condição que pelo menos um de X seja um grupo hidrolisável; e

b) transesterificar esta mistura com pelo menos um diol tendo a estrutura $G^5(OH)_d$, $HO(R^0CR^0)_fOH$, ou $HO(CR^0_2CR^0_2O)_e-H$, opcionalmente na presença de um catalisador de transesterificação; e remover o grupo $X-H$ que é formado; onde cada ocorrência de G^5 , R^0 , d , e f é como definida neste documento.

Em uma modalidade, a primeira reação pode ser realizada reagindo-se uma mistura de alcóxi silano mercaptofuncional com um diol, em uma razão molar de cerca de 0,5 mol a cerca de 3,0 moles de diol per 1 mol de grupo silila a ser transesterificado. Em uma outra modalidade, a razão pode variar de cerca de 1,0 a cerca de 2,5 para um grupo trialcoxissilila. Em mais uma modalidade adicional, a razão pode variar de cerca de 1,5 a cerca de 2,0 para um grupo trialcoxissilila. Em uma modalidade, a reação pode ser realizada em uma temperatura variando de cerca de 0 a cerca de 150°C, mais especificamente de cerca de 25 °C a cerca de 100 °C e ainda mais especificamente de cerca de 60 °C a cerca de 80°C, e todas as subfaixas entre as mesmas, ao mesmo tempo mantendo uma pressão na faixa de cerca de 13,33 Pa a cerca de 266644,74 Pa (cerca de 0,1 a cerca de 2000 mm de Hg) absolutos. Em uma modalidade, a temperatura pode variar de cerca de 30°C a cerca de 90°C e todas as subfaixas entre elas. Em uma outra modalidade, a pressão pode variar de cerca de 133,32 Pa a cerca de 10665,79 Pa (cerca de 1 a cerca de 80 mm de Hg) absolutos. Conforme aqueles versados na técnica reconhecerão, em uma modalidade, o diol em excesso pode ser utilizado para aumentar a taxa de reação, porém não é necessário sob estas condições, visto que ele pode aumentar o custo. Em uma outra modalidade, a reação pode ser realizada adicionando-se lentamente o diol à mistura do alcoxissilano mercaptofuncional na temperatura de reação e vácuo desejados. Em uma outra modalidade,

à medida que o grupo X-H de ebulição mais baixa, tal como o monoálcool, for formado, ele pode ser removido da mistura de reação por um ciclo de destilação e a remoção do mono álcool auxilia a conduzir a reação até o término. Em uma modalidade, a reação opcionalmente pode ser catalisada usando um catalisador de transesterificação. Em mais
5 uma modalidade adicional, os catalisadores de transesterificação adequados são os ácidos próticos fortes cuja pK_a é abaixo de 5,0, os complexos de metais de transição, tais como os complexos de estanho, ferro, titânio e outros catalisadores de metais. Em uma modalidade, os catalisadores adequados para esta reação são divulgados em "The Siloxane Bond, Physical Properties and Chemical Transformations", M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich e
10 Yu. A. Yuzhelevskii, Consultants Bureau, uma divisão da Plenum Publishing Company, Nova York (1978), Capítulo 5 e é incorporado por referência neste documento em sua totalidade. Em uma modalidade adicional, as bases fortes são geralmente inadequadas como catalisadores de transesterificação, visto que elas promovem a reação do grupo mercaptofuncional com o diol e resultam na formação de sulfetos. Em uma modalidade, os
15 catalisadores de ácidos ou metais podem ser usados em uma faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 2 por cento em peso, especificamente de cerca de 20 ppm a cerca de 1000 ppm, e mais especificamente de cerca de 100 ppm a cerca de 500 ppm.

Em uma modalidade adicional aqui contida, a mistura final pode opcionalmente ser tamponada após a reação estar completa. Em uma modalidade específica, o tamponamento
20 da mistura neutralizará os ácidos próticos fortes e, com isso, será menos corrosivo para os metais e aumentará a estabilidade do produto de longa duração. Ainda em uma modalidade específica adicional, o tamponamento pode ser conduzido através de métodos e compostos conhecidos na técnica.

Em uma modalidade específica, os produtos da transesterificação do silano
25 mercaptofuncional (2), (3), (4) e/ou (5) podem compreender uma fração considerável de material monomérico, além da formação de dímeros e outros oligômeros cíclicos e/ou de conexão ponte, conforme ilustrado por produtos de reação de baixa viscosidade. Em uma modalidade específica, a fração de material monomérico é de cerca de 1 a cerca de 99 moles por cento, mais especificamente de cerca de 10 a cerca de 50 moles por cento, e
30 ainda mais especificamente de cerca de 15 a cerca de 25 moles por cento.

Em uma modalidade adicional, o processo para preparar as composições de silano mercaptofuncional aqui contidas pode opcionalmente empregar um solvente inerte. Em uma
modalidade específica, o solvente pode servir como um diluente, veículo, estabilizador, auxiliar de refluxo ou agente de aquecimento. Em uma modalidade mais específica,
35 geralmente, qualquer solvente inerte que não entre na reação ou afete adversamente o processo preparativo pode ser usado. Em uma modalidade, os solventes são líquidos sob as condições normais e têm um ponto de ebulição abaixo de cerca de 150°C. Em uma

modalidade mais específica, alguns exemplos não limitativos de solventes adequados incluem o hidrocarboneto aromático ou alifático, o éter, os solventes de hidrocarbonetos apróticos, ou clorados, tais como o tolueno, o xileno, o hexano, o butano, o éter dietílico, a dimetilformamida, o sulfóxido de dimetila, o tetracloreto de carbono, o cloreto de metileno, e as suas combinações.

Em uma modalidade aqui contida, o processo de transesterificação do mercaptoalcoxissilano com o composto contendo poliídrosi pode ser conduzido continuamente. Em uma modalidade mais, no caso de uma operação contínua, o processo compreende:

- a) reagir, em um reator de filme fino, um meio de reação de filme fino compreendendo uma mistura de pelo menos um silano de Fórmulas (2), (3), (4) e/ou (5), com pelo menos um composto contendo poliídrosi de Fórmula (6) e, opcionalmente, um catalisador de transesterificação, para proporcionar silanos mercaptofuncionais que contenham um grupo dialcóxi cíclico e/ou de conexão, e o monoálcool subproduto;
- b) vaporizar o monoálcool subproduto a partir do filme fino para forçar a reação;
- c) opcionalmente, recuperar o monoálcool subproduto por condensação;
- d) recuperar o(s) produto(s) de reação de silanos organofuncionais; e,
- e) opcionalmente, neutralizar o meio de reação para melhorar a estabilidade na armazenagem do(s) produto(s) de silanos mercapto funcionais neste sentido.

Em uma modalidade aqui contida, a razão molar de composto contendo poliídrosi para a mistura de silanos mercaptofuncionais, usados no processo contínuo de filme fino, dependerá do número de grupos alcóxi que forem desejados ser substituídos por um grupo contendo poliídrosi, tal como o exemplo não limitativo de um diol (glicol). Em uma modalidade mais específica, teoricamente, uma razão molar de cerca de 1,5 mol de diol de Fórmula (11) ou (12) é requerida por mol de grupo alcóxi-silila a ser transesterificado, para substituir todos os grupos mono alcóxi ou outros grupos X hidrolisáveis. Em uma outra modalidade aqui contida, uma razão molar de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 mol de diol pode ser usada por mol de grupo alcóxi-silila. Em uma modalidade adicional, e, em muitos casos, o diol adicional é desejável porque em alguns casos somente um dos grupos hidroxila do diol reage com o grupo alcoxissilila. Em uma modalidade, estes dióis que reagem somente uma vez com um grupo silila são definidos como X nas Fórmulas (1). Em uma modalidade adicional, os dióis, referidos aqui como "hidroxialcóxi", reduzem a viscosidade e inibem a gelificação do silano. Em uma modalidade ainda adicional e conforme alguém versado na técnica prontamente reconhecerá que o diol em excesso pode ser utilizado para aumentar as taxas de reação.

Em uma modalidade específica, o método de formar o filme pode ser quaisquer daqueles conhecidos na técnica. Em uma modalidade mais específica, os dispositivos

conhecidos típicos incluem, porém não estão limitados aos evaporadores de filme que cai ou filme limpo. Em uma modalidade específica, a espessura mínima do filme e as vazões dependerão da taxa de molhamento mínima para a superfície que forma o filme. Em uma outra modalidade específica, a espessura máxima do filme e as vazões dependerão do ponto de inundação para o filme e o dispositivo. Ainda em uma modalidade específica adicional, o álcool é vaporizado do filme por aquecimento do filme, por redução da pressão sobre o filme, ou por uma combinação de ambos. Em uma modalidade, o aquecimento brando e a pressão reduzida são utilizados para formar as estruturas descritas neste documento. Em mais uma modalidade adicional, as temperaturas e as pressões (vácuo parcial) ótimas para operar os processos descritos neste documento dependerão dos grupos alcóxi do silano mercaptofuncional específicos e do diol usado no processo. Ainda em mais uma modalidade, adicionalmente, se um solvente inerte opcional for usado no processo, esta escolha afetará as temperaturas e as pressões (vácuo parcial) ótimas utilizadas. Em uma modalidade específica, alguns exemplos não limitativos de tais solventes incluem aqueles listados neste documento. Em uma modalidade aqui contida, o subproduto X-H, tal como um álcool monofuncional, vaporizado a partir do filme é removido do dispositivo de destilação reativo por um dispositivo formador de vácuo parcial padrão e pode ser condensado, coletado, e reciclado como alimentação para outros processos. Em uma modalidade, o produto de silano é recuperado por meios padrões a partir do dispositivo de destilação reativo, como uma fase líquida. Em uma outra modalidade, se um solvente inerte tiver sido usado ou se for necessária uma purificação adicional, o produto de silano pode ser alimentado para um outro dispositivo de destilação similar ou coluna de destilação para efetuar esta separação. Ainda em uma outra modalidade específica, opcionalmente os produtos de reação transesterificados podem ser neutralizados para aperfeiçoar a armazenagem do produto.

Em uma modalidade mais específica, se um catalisador prótico for usado para promover a transesterificação dos silanos com o diol, pode ser útil neutralizar o catalisador com uma base para melhorar a estabilidade do produto; entretanto, somente uma quantidade estequiométrica de base é requerida para neutralizar o catalisador prótico; as quantidades maiores de base promoverão reações laterais indesejáveis.

Ademais, em uma outra modalidade, uma composição com enchimento de escoamento livre é proporcionada, a qual compreende:

a) pelo menos um enchimento particulado; e,

b) uma composição de silano mercaptofuncional compreendendo o silano de

Fórmula (1):



onde:

cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbílico contendo de 1 a 30 átomos de carbono, derivado por substituição de um hidrogênio sobre a alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um heterocarboneto divalente substituído contendo 2 a 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etéreo (-O-) e/ou enxofre (-S-);

cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, $R_2C=NO-$, R_2NO- , -R, $(HO)_{d-1}G^5O-$, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reta, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, G^5 é independentemente um grupo hidrocarbílico de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto substituído de 4 a 15 átomos de carbono e contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

cada ocorrência de Z^β , que forma uma estrutura de conexão entre dois átomos de silício, é $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]_{0,5}$, onde cada ocorrência de G^5 é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbílico substituído de 2 a 15 átomos de carbono ou um heterocarboneto substituído de 4 a 15 átomos de carbono e contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

cada ocorrência de Z^0 , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-OG^5(OH)_{d-2}O-$, onde G^5 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbílico de 2 a 15 átomos de carbono ou um heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono e contendo um ou mais átomos de oxigênio etéreo;

cada ocorrência dos subscritos d, m, n, o, e p independentemente é um número inteiro, onde d é de 2 a 6, mais especificamente 2 ou 3 e ainda mais especificamente 2; m é de 0 a 20; n é especificamente de 0 a 18; o é de 0 a 20; e p é de 0 a 20; com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

Em uma outra modalidade aqui contida, proporciona-se um artigo de manufatura, tal como os exemplos não limitativos selecionados a partir do grupo que consiste em pneus, produtos industriais, solas de sapatos, mangueiras, vedações, gaxetas, e bainhas, dos quais pelo menos um componente é a composição de borracha curada das composições de borracha aqui descritas. Em uma modalidade, os silanos e/ou as misturas de silanos aqui contidas oferecem um meio para reduzir significativamente as emissões de composto orgânico volátil (VOC) durante a manufatura da borracha, aumentar a dispersão do enchimento dentro da borracha, e melhorar a união entre os polímeros orgânicos e os enchimentos.

Em uma outra modalidade aqui contida, as composições à base de silanos

mercaptofuncionais aqui contidas são úteis como agentes de união entre as resinas elastoméricas (i.e., as borrachas) e os enchimentos. Em uma modalidade, as composições de silanos mercaptofuncionais são únicas pelo fato de que a alta eficiência do grupo mercaptana pode ser utilizada sem os efeitos colaterais prejudiciais tipicamente associados com o uso de mercaptossilanos, tais como alta viscosidade de processamento, dispersão do enchimento menos do que desejável, cura prematura (queima), e odor. Em mais uma outra modalidade, estes benefícios são obtidos porque o grupo mercaptana é parte de um composto de alta ebulição que libera o diol ou o composto contendo poliídrixi superior com o uso. Ainda em uma outra modalidade, durante esta etapa de mistura não produtiva, os grupos alcossilila cíclicos e/ou de conexão podem reagir com o enchimento. Em uma modalidade neste documento, a composição de mercaptossilano, a composição de enchimento de escoamento livre e a composição de borracha podem ser curadas conforme descrito neste documento e/ou utilizando procedimentos conhecidos para aqueles versados na técnica.

Em uma outra modalidade específica aqui contida, as composições à base de silanos mercaptofuncionais aqui contidas proporcionam vantagens significativas sobre os agentes de união tradicionais que têm encontrado uso extensivo nas indústrias de borrachas e pneus. Estes silanos tradicionais normalmente contêm em suas estruturas moleculares três grupos alcóxi, p.ex., grupos etóxi, sobre cada átomo de silício, o que resulta na liberação de até três moles de álcool monoidróxi simples, p.ex., etanol, para cada equivalente de silano durante o processo de manufatura da borracha no qual o silano se une ao enchimento. A liberação de mono álcoois simples é uma grande desvantagem porque eles são inflamáveis e, portanto, representam um perigo de fogo, e porque eles contribuem tão enormemente para as emissões de composto orgânico volátil (VOC) e são, portanto, potencialmente nocivos para o ambiente.

Em uma modalidade específica neste documento, a utilização de quaisquer dos silanos e/ou misturas de silanos divulgados neste documento pode resultar na emissão de VOC que é reduzida. Em uma modalidade, a emissão de VOC a partir de um produto/composição compreendendo os silanos ou as misturas de silanos divulgados neste documento pode ser menor do que a emissão de VOC em um produto/composição equivalente que não contenha os ditos silanos ou misturas de silanos divulgados neste documento. Ainda em uma modalidade adicional, a emissão de VOC reduzida pode compreender especificamente menos do que cerca de 30 por cento em peso do peso do silano mercaptofuncional, mais especificamente menos do que cerca de 10 por cento em peso do silano mercaptofuncional e mais especificamente ainda menos do que cerca de 1 por cento em peso do silano mercaptofuncional. Em uma modalidade, a emissão de VOC é reduzida porque os subprodutos resultantes da hidrólise são $G^5(OH)_d$, $(HO)(CR^0_2)_rOH$ e

$\text{HO}(\text{CR}^0_2\text{CR}^0_2\text{O})_e\text{OH}$, são requeridos terem um ponto de ebulição maior do que 180 °C na pressão atmosférica.

Em uma modalidade neste documento, as composições à base de silanos mercaptofuncionais descritas aqui eliminam ou abrandam muito os problemas precedentes, por redução das emissões de monoálcoois voláteis para somente um, menos do que um, e mesmo essencialmente zero, mol de monoálcool por equivalente de silano. Em uma modalidade específica, elas efetuam isto porque os grupos alcóxi do silano são substituídos por poliidroxi álcoois, p.ex., grupos de conexão derivados de diol, e assim tais poliidroxi álcoois são liberados durante o processo de manufatura da borracha no lugar de muito do, ou quase todo o, álcool liberado. Ainda em uma modalidade específica adicional, descrevem-se as vantagens dos silanos mercaptofuncionais aqui contidos com referência específica àqueles silanos que são preparados com dióis (tais vantagens sendo realizáveis com compostos contendo poliidroxi de funcionalidade hidroxila superior), p.ex., tendo pontos de ebulição em excesso das temperaturas de processamento da borracha, não são vaporizados da borracha durante o processo de manufatura da borracha, conforme é o caso, p.ex., com o etanol, porém são mantidos pela borracha, onde eles migram para a superfície da sílica devido à sua alta polaridade e tornam-se hidrogênio ligado às superfícies dos enchimentos siliciosos, tais como as sílicas. Em uma outra modalidade, a presença de dióis sobre as superfícies das sílicas resulta em vantagens adicionais não obtíveis com o etanol (devido à sua volatilidade e expulsão durante o processo de formação da borracha) no processo de cura subsequente, no qual tal presença impede que a superfície da sílica ligue os agentes curativos e, com isso, interfira com a cura. Os silanos tradicionais não baseados em dióis requerem mais agentes curativos para deter as perdas devidas à ligação da sílica.

Em uma outra modalidade, a adição de dióis à base de hidrocarbonetos ou compostos contendo poliidroxi à formulação de formação de borracha, antes e/ou simultânea com a adição de agentes curativos, é de benefício para a utilização eficiente dos agentes de cura, em particular, e das substâncias polares, tais como, porém não limitadas às aminas, amidas, sulfenamidas, tiurans, e guanidinas. Ainda em uma outra modalidade, quer sejam os dióis quer sejam os compostos contendo poliidroxi exclusivamente adicionados na forma de silanos derivados de di- ou poliidroxi ou como dióis livres ou compostos contendo poliidroxi em combinação com os agentes de união de silano, a polaridade dos dióis ou dos compostos contendo poliidroxi é de benefício para o processo de formação de borracha. Em mais uma modalidade, estas substâncias polares tendem a migrar para a superfície do enchimento devido às interações bipolares com o enchimento; o que tende a torná-las indisponíveis dentro da matriz polimérica orgânica, onde as suas funções incluem a dispersão da composição de enchimento de escoamento livre e a

aceleração, ou o retardo, das reações de cura. Em uma modalidade, os dióis à base de hidrocarbonetos ou os compostos contendo poliidroxila aumentam a função dos agentes curativos por interferência com a sua tendência de ligar-se à superfície da sílica, com isso forçando-os para a matriz da borracha para efetuar a sua função. Em uma outra modalidade

5 neste documento, os dióis à base de hidrocarbonetos ou os compostos contendo poliidroxila efetuam isto por eles mesmos sendo muito polares, e, com isso, por eles mesmos, ligando-se à superfície do enchimento, deixando menos espaço para os agentes curativos ligarem-se ao enchimento. Em uma modalidade específica adicional, os dióis à base de hidrocarbonetos, assim, atuam como agentes de deslocamento de curativos do enchimento.

10 Ainda em uma outra modalidade específica, a cadeia curta dos dióis à base de hidrocarbonetos ou dos compostos contendo poliidroxila adicionalmente aumenta a sua função por um efeito de quelar. Em uma modalidade, o número de átomos de carbono entre os grupos dialcóxi de Z^{α} e/ou Z^{β} neste documento é importante e é definido pelo radical divalente $-O(R^{\alpha}CR^{\alpha})_fO-$ e $[-O(R^{\alpha}CR^{\alpha})_fO-]_{0,5}$, respectivamente, onde cada ocorrência de f é 2

15 ou 3. Em uma modalidade mais específica, estas cadeias de dois ou três átomos de carbono entre os dois grupos OH do diol promovem a formação de anéis de 5 ou 6 elementos, quando ambos os átomos de oxigênio se ligarem a um átomo de silício comum dos silanos de Fórmulas (1). Em uma modalidade ainda mais específica, esta ligação dupla a um centro comum, conhecida, e referida neste documento como o efeito de quelar, aumenta a

20 quantidade de grupo dialcoxissilila cíclico e inibe a formação de gel. Em uma modalidade adicional específica, após as reações com a sílica na etapa de formação da borracha, os dióis que tenham sido liberados têm uma alta afinidade pelo enchimento, porque eles podem quelar com o átomo de metal ou de silício sobre a superfície do enchimento, desse modo aumentando a sua capacidade de impedir a ligação dos agentes curativos ao enchimento.

25 Em uma modalidade específica adicional, uma vantagem importante dos silanos e/ou das misturas de silanos descritos neste documento é que os subprodutos do processo de união do silano são, eles próprios, de utilidade na melhora do processo de formação da borracha, do valor das composições de borrachas resultantes, e/ou quaisquer artigos de manufatura que empreguem as composições de borracha. Em uma modalidade, assim, os

30 mercaptossilanos contendo um grupo dialcóxi de conexão e/ou cíclico aumentam a facilidade e a totalidade da dispersão do enchimento e retardam o reverso deste processo, a saber, a aglomeração novamente do enchimento.

Em uma modalidade aqui contida, proporciona-se uma composição de borracha compreendendo (a) pelo menos um componente de borracha, (b) pelo menos um

35 enchimento particulado e (c) pelo menos um silano mercaptofuncional conforme descrito neste documento.

Em uma modalidade, uma vantagem importante dos silanos descritos neste

documento é que os subprodutos do processo de união de silano são, eles próprios, de utilidade em intensificar o processo de formação da borracha, o valor das composições de borrachas resultantes, e/ou quaisquer artigos de manufatura que empreguem as composições de borrachas.

5 Em uma modalidade, pelo menos um dos agentes de união de silano mercaptofuncional que contêm grupos dialcoxissilila cíclicos e/ou de conexão é misturado com o polímero orgânico antes, durante, ou após a mistura do enchimento no polímero orgânico. Em uma modalidade, os silanos são adicionados antes ou durante a mistura do
10 do enchimento. Em uma modalidade mais específica, a quantidade total de silano presente na composição de borracha resultante deve ser cerca de 0,05 a cerca de 25 partes em peso por cem partes em peso do polímero orgânico (phr). Em uma outra modalidade, a quantidade de silano mercaptofuncional presente na composição de enchimento de escoamento livre é de cerca de 0,1 a cerca de 70 por cento em peso, com base no peso
15 total da composição de enchimento de escoamento livre. Em mais uma outra modalidade, a quantidade de silano mercaptofuncional presente na composição de enchimento de escoamento livre é de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, com base no peso total da composição de enchimento de escoamento livre. Em uma outra modalidade, a quantidade de enchimento na composição de enchimento de escoamento livre é de cerca de
20 99,9 a cerca de 30 por cento em peso, com base no peso total da composição de enchimento de escoamento livre. Ainda em uma outra modalidade, a quantidade de enchimento na composição de enchimento de escoamento livre é de cerca de 99,5 a cerca de 80 por cento em peso, com base no peso total da composição de enchimento de escoamento livre. Em uma outra modalidade, a quantidade de silano presente na borracha é
25 de cerca de 0,2 a 10 phr. Em mais uma outra modalidade, a quantidade de silano presente na borracha é de cerca de 3 a 8 phr. Em uma modalidade, os enchimentos podem ser usados em quantidades que variam especificamente de cerca de 5 a cerca de 100 phr, mais especificamente de cerca de 25 a cerca de 80 phr e mais especificamente ainda de cerca de 50 a cerca de 70 phr.

30 Em uma modalidade, na prática, os produtos de borrachas vulcanizados com enxofre tipicamente são preparados por mistura termomecânica da borracha e dos diversos ingredientes em um modo sequencialmente em etapas, seguida por moldagem e cura da borracha combinada para formar um produto vulcanizado. Em uma modalidade mais
35 específica, primeiramente, para a mistura antes mencionada da borracha e dos diversos ingredientes, tipicamente exclusiva de enxofre e aceleradores da vulcanização de enxofre (coletivamente "agentes de cura"), a(s) borracha(s) e os diversos ingredientes de formação da borracha são normalmente combinados em pelo menos um, e opcionalmente (no caso

dos pneus de resistência de rodagem baixa com enchimento de sílica) dois ou mais, estágios de mistura preparatória termomecânica, em misturadores adequados. Em uma modalidade adicional, tal mistura preparatória é referida como mistura não produtiva ou etapas ou estágios de mistura não produtiva. Em uma modalidade mais específica, tal
5 mistura preparatória normalmente é conduzida em temperaturas especificamente na faixa de cerca de 140 °C a cerca de 180 °C, e mais especificamente na faixa de cerca de 150 °C a cerca de 160 °C.

Em uma modalidade, subsequente a tais estágios de mistura preparatória, em um estágio de mistura final, algumas vezes referido como um estágio de mistura produtiva, os
10 agentes de cura, e possivelmente um ou mais ingredientes adicionais, são misturados com o composto ou a composição de borracha, tipicamente em uma temperatura em uma faixa de 50°C a 130°C, que é uma temperatura menor do que aquelas utilizadas nos estágios de mistura preparatória para impedir ou retardar a cura prematura da borracha curável com enxofre, que é algumas vezes referida como queima da composição de borracha.

15 Em uma outra modalidade, a mistura de borracha, algumas vezes referida como um composto ou composição de borracha, tipicamente é deixada esfriar, algumas vezes após ou durante um processo de mistura intermediário em moinho, entre as diversas etapas de mistura antes mencionadas, por exemplo, até uma temperatura de cerca de 50 °C ou menor.

Em uma outra modalidade aqui contida, quando for desejado moldar e curar a
20 borracha, a borracha é colocada no molde apropriado e aquecida até aproximadamente pelo menos 130 °C e até aproximadamente 200 °C, o que causará a vulcanização da borracha pelos grupos mercapto sobre o mercaptossilano e quaisquer outras fontes de enxofre livre na mistura de borracha.

Em uma modalidade, por mistura termomecânica, pretende-se que o composto de
25 borracha, ou a composição de borracha e os ingredientes de formação da borracha, seja misturado em uma mistura de borracha sob condições de alto cisalhamento, onde ele aquece de modo autógeno como um resultado da mistura, principalmente devido ao cisalhamento e ao atrito associado dentro da mistura de borracha, no misturador de borracha. Em uma modalidade, podem ocorrer diversas reações químicas em diversas
30 etapas nos processos de mistura e cura.

Em uma modalidade, a primeira reação é uma reação relativamente rápida e é considerada neste documento ocorrer entre o enchimento e o grupo alcoxissilila dos dialcóxi silanos mercaptofuncionais cíclicos e/ou de conexão, $-SiX$, onde X é um grupo hidrolisável, $-SiZ^b$ ou SiZ^b , neste documento. Em uma modalidade adicional, tal reação pode ocorrer em
35 uma temperatura relativamente baixa, tal como, por exemplo, cerca de 120 °C. Em uma modalidade adicional, a segunda reação é considerada neste documento ser a reação que ocorre entre a porção contendo enxofre do silano, e a borracha vulcanizável com enxofre em

uma temperatura mais elevada; por exemplo, acima de cerca de 140 °C.

Em uma modalidade, uma outra fonte de enxofre pode ser usada, por exemplo, na forma de enxofre elementar como S₈. Em uma modalidade mais específica, um doador de enxofre é considerado neste documento como um composto contendo enxofre que libera
5 enxofre livre, ou elementar, em uma temperatura em uma faixa de cerca de 140°C a cerca de 190°C. Em uma modalidade ainda mais específica, tais doadores de enxofre podem ser aqueles tais como os exemplos não limitativos de aceleradores da vulcanização de polissulfeto com pelo menos dois átomos de enxofre de conexão em sua ponte de polissulfeto. Em uma modalidade ainda mais específica, a quantidade de adição de fonte de
10 enxofre livre à mistura pode ser controlada ou manipulada como uma questão de escolha relativa e independentemente da adição da composição de dialcóxi silano mercaptofuncional cíclico e/ou de conexão antes mencionada.

Assim, em uma modalidade, por exemplo, a adição independente de uma fonte de enxofre pode ser manipulada pela quantidade de sua adição e pela sequência da adição em
15 relação à adição de outros ingredientes à mistura de borracha.

Em uma outra modalidade aqui contida, uma composição de borracha é preparada por um processo que compreende as etapas seqüenciais de:

a) misturar termomecanicamente, em pelo menos uma operação de mistura preparatória, até uma temperatura de cerca de 140 °C a cerca de 180 °C, por um tempo de
20 mistura total de cerca de 1 a cerca de 20 minutos para tal(is) operação(ões) de mistura:

i) cerca de 100 partes em peso de pelo menos uma borracha vulcanizável com enxofre, selecionada a partir do grupo que consiste em homopolímeros e copolímeros de dieno conjugado e copolímeros de pelo menos um dieno conjugado e composto de vinila aromático,
25

ii) de cerca de 5 a cerca de 100 partes em peso de enchimento particulado, onde o enchimento preferivelmente contém de 0 a cerca de 85 por cento em peso de negro-de-fumo, e

iii) de cerca de 0,05 a cerca de 20 partes por peso de enchimento de pelo menos um silano mercaptofuncional de Fórmula (1) da Reivindicação 1;

b) combinar a mistura da etapa (a), em uma etapa de mistura termomecânica final, em uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 130 °C, por um tempo suficiente para formar a borracha, e um agente de cura em 0 a 5 partes em peso; e,
30

c) opcionalmente curar a dita mistura em uma temperatura na faixa de cerca de 130 °C a cerca de 200 °C, por um período de cerca de 5 a cerca de 60 minutos.

O componente de borracha (a) adequado (polímeros orgânicos) e os enchimentos são bastante conhecidos na técnica e são descritos em diversos textos, dos quais dois exemplos incluem The Vanderbilt Rubber Handbook; R.F. Ohm, ed.; R.T. Vanderbilt
35

Company, Inc., Norwalk, CT; 1990 e Manual For The Rubber Industry; T. Kempermann, S. Koch, J. Sumner, eds.; Bayer AG, Leverkusen, Alemanha; 1993. Em mais uma modalidade adicional, alguns exemplos não limitativos representativos do componente de borracha (a) adequado (polímeros orgânicos) incluem a borracha de estireno-butadieno em solução (SSBR), a borracha de estireno-butadieno em emulsão (ESBR), a borracha natural (NR), o polibutadieno (BR), os terpolímeros de etileno-propileno (EPDM), e a borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR).

Em uma modalidade neste documento, o componente (a) da composição de borracha é compreendido de pelo menos um elastômero à base de dieno, ou borracha. Em uma modalidade ainda mais específica, os monômeros adequados para preparar as borrachas são os dienos conjugados que são aqueles tais como os exemplos não limitativos de isopreno e 1,3-butadieno; e os compostos aromáticos de vinila adequados que são aqueles tais como os exemplos não limitativos de estireno e alfa metil estireno; e as suas combinações. Assim, em uma modalidade mais específica, a borracha é uma borracha curável por enxofre. Em uma modalidade adicional, tais elastômeros à base de dieno, ou borracha, podem ser selecionados a partir dos exemplos não limitativos de pelo menos um de borracha de cis-1,4-poliisopreno (natural e/ou sintética), e preferivelmente a borracha natural), borracha de copolímero de estireno/butadieno preparada por polimerização em emulsão, borracha de estireno/butadieno preparada por polimerização em solução orgânica, borracha de 3,4-poliisopreno, borracha de isopreno/butadieno, borracha de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, borracha de polibutadieno com teor de vinila médio (35-50 por cento de vinila), borracha de polibutadieno com teor de vinila alto (50-75 por cento de vinila), copolímeros de estireno/isopreno, borracha de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparada por polimerização em emulsão e borracha de copolímero de butadieno/acrilonitrila. Um estireno/butadieno derivado por polimerização em emulsão (ESBR) é também contemplado como borrachas à base de dieno para uso neste documento, tais como aqueles tendo um teor de estireno relativamente convencional de 20 a 28 por cento de estireno ligado ou, para algumas aplicações, uma ESBR tendo um teor de estireno ligado médio a relativamente alto, a saber, um teor de estireno ligado de 30 a 45 por cento. Em uma modalidade ainda mais específica, as borrachas de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparadas por polimerização em emulsão contendo 2 a 40 por cento em peso de acrilonitrila ligada no terpolímero são também contempladas como borrachas à base de dieno para uso neste documento.

Em uma outra modalidade neste documento, a SBR preparada por polimerização em solução (SSBR) tipicamente tem um teor de estireno ligado em uma faixa de especificamente de cerca de 5 a cerca de 50, mais especificamente de cerca de 9 a cerca de 36, e mais especificamente ainda de cerca de 20 a cerca de 30 por cento em peso. Em

uma modalidade mais específica, o elastômero de polibutadieno pode ser convenientemente caracterizado, por exemplo, por ter pelo menos um teor de cis-1,4 de 90 por cento em peso.

Em uma modalidade, alguns exemplos não limitativos representativos de materiais de enchimento adequados incluem os óxidos de metais, tais como a sílica (pirogênica e precipitada), o dióxido de titânio, o aluminossilicato, e a alumina, os materiais siliciosos, incluindo as argilas e o talco, e o negro-de-fumo. Em uma modalidade mais específica, a sílica particulada, precipitada, é também algumas vezes usada para tal propósito, particularmente em conexão com um silano. Em uma modalidade, onde o enchimento é uma sílica sozinha ou em combinação com um ou mais outros enchimentos. Em uma outra modalidade específica, em alguns casos, uma combinação de sílica e negro-de-fumo é utilizada para reforçar os enchimentos para diversos produtos de borracha, incluindo as bandas de rodagem para pneus. Em uma modalidade, a alumina pode ser usada sozinha ou em combinação com a sílica. O termo "alumina" pode ser descrito neste documento como óxido de alumínio ou Al_2O_3 . Em uma modalidade específica adicional, os enchimentos podem ser hidratados ou estar na forma anidra. O uso de alumina nas composições de borracha é conhecido, ver, por exemplo, a Patente U.S. Nº 5.116.886 e a EP 631 982, cujos conteúdos são incorporados por referência neste documento.

Em uma modalidade, proporciona-se neste documento um processo para a preparação de uma composição de borracha compreendendo adicionar a uma mistura formadora de reação da composição de borracha, tal como uma mistura dos componentes (a), (b) e (c) da composição de borracha descritos neste documento em uma quantidade efetiva de pelo menos uma composição de silano mercaptofuncional como descrita neste documento. Em uma modalidade, uma quantidade efetiva da composição de silano mercaptofuncional, em uma mistura formadora de reação da composição de borracha, conforme descrito neste documento, é especificamente de cerca de 0,2 a cerca de 20, mais especificamente de cerca de 0,5 a cerca de 15 e mais especificamente ainda de cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso de silano mercaptofuncional baseado no peso total da mistura formadora de reação da composição de borracha. Em uma outra modalidade, a mistura formadora de reação adicionalmente compreende um enchimento como descrito neste documento e em uma quantidade de especificamente de cerca de 2 a cerca de 70, mais especificamente de cerca de 5 a cerca de 50 e mais especificamente ainda de cerca de 20 a cerca de 40 por cento em peso de enchimento, com base no peso total da mistura formadora de reação da composição de borracha. Em mais uma outra modalidade, a mistura formadora de reação pode até adicionalmente compreender um componente de borracha (a) descrito neste documento, e em uma quantidade de especificamente de cerca de 30 a cerca de 98, mais especificamente de cerca de 50 a cerca de 95 e mais especificamente ainda de cerca de 60 a cerca de 80 por cento em peso de componente de

borracha, com base no peso total da mistura formadora de reação da composição de borracha. Em uma modalidade aqui contida, a composição de borracha como descrita neste documento pode ter quantidades de componentes (a), (b) e (c) como descritas para a mistura formadora de reação do componente da borracha.

5 Em uma modalidade, as composições de silanos mercaptofuncionais que contêm os grupos dialcoxissilila cíclicos e/ou de conexão podem ser pré-misturadas, ou pré-reagidas, com as partículas de enchimento ou adicionadas à mistura de borracha durante o estágio de processamento, ou mistura, da borracha e do enchimento. Em uma outra modalidade, se o silano e o enchimento forem adicionados separadamente à mistura de
10 borracha durante o estágio de mistura, ou processamento, da borracha e do enchimento, considera-se que as composições de silanos organofuncionais que contêm os grupos dialcoxissilila cíclicos e/ou de conexão então se unem *in situ* ao enchimento.

 Em uma modalidade neste documento, a composição de borracha vulcanizada deve conter uma quantidade suficiente de enchimento para contribuir para um módulo
15 razoavelmente alto e uma alta resistência ao rasgo. Em uma modalidade específica, o peso combinado do enchimento pode ser tão baixo quanto cerca de 5 a cerca de 100 phr, porém é mais especificamente de cerca de 25 a cerca de 85 phr, e mais especificamente ainda de cerca de 50 a cerca de 70 phr.

 Em uma modalidade, o termo "enchimento", conforme usado neste documento,
20 significa uma substância que é adicionada ao elastômero para estender o elastômero ou reforçar a rede elastomérica. Os enchimentos de reforço são materiais cujos módulos são maiores do que o polímero orgânico da composição elastomérica e são capazes de absorver a tensão do polímero orgânico quando o elastômero for esticado. Em uma modalidade, os enchimentos incluem as fibras, os particulados, e as estruturas similares a
25 folhas e podem ser compostos de minerais inorgânicos, silicatos, sílica, argilas, cerâmicas, carbono, polímeros orgânicos, terra diatomácea. Em uma modalidade, o enchimento neste documento pode ser essencialmente inerte para o silano com o qual ele é misturado, ou ele pode ser reativo com ele.

 Em uma modalidade, o termo "enchimento particulado", conforme usado neste
30 documento, significa uma partícula ou grupamento de partículas para formar agregados ou aglomerados. Em uma modalidade, o enchimento particulado neste documento pode ser essencialmente inerte para o silano com o qual ele é misturado, ou ele pode ser reativo com ele.

 Em uma modalidade, o termo "veículo", conforme usado neste documento, significa
35 um enchimento ou polímero orgânico poroso ou de alta área de superfície que tem uma alta capacidade de adsorção ou absorção e é capaz de carregar até 75 por cento de silano líquido, ao mesmo tempo mantendo as suas propriedades de escoamento livre e secas. Em

uma modalidade, o enchimento veículo ou polímero veículo aqui contido é essencialmente inerte para o silano e é capaz de liberar ou dessabsorver o silano líquido quando adicionado à composição elastomérica.

5 Em uma modalidade, os enchimentos da presente invenção podem ser usados como veículos para silanos líquidos e enchimentos de reforço para elastômeros nos quais o silano mercapto funcional, e mais especificamente, o silano mercaptofuncional (1), é capaz de reagir ou ligar com a superfície. Em uma modalidade, os enchimentos que são usados como veículo devem ser não reativos com o mercaptossilano desta invenção. Em uma modalidade, a natureza não reativa dos enchimentos é demonstrada pela capacidade do
10 mercaptossilano de ser extraído em mais do que 50 por cento do silano carregado usando um solvente orgânico. Em uma modalidade, o procedimento de extração é dado na Patente U.S. 6.005.027, que é incorporada neste documento por referência. Em uma modalidade, os veículos incluem, porém não estão limitados aos polímeros orgânicos porosos, negro-de-fumo, terra diatomácea, e sílicas que são caracterizados por diferencial relativamente baixo
15 de menos do que 1,3 entre a absorbância de infravermelho a 3502 cm^{-2} da sílica quando determinada a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ e quando determinada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme descrito na Patente U.S. 6.005.027. Em uma modalidade, a quantidade de silano mercapto funcional que pode ser carregado sobre o veículo é entre 0,1 e 70 por cento. Em uma outra modalidade, o silano mercapto funcional é carregado sobre o veículo em concentrações entre 10 e 50 por cento.
20 Em mais uma outra modalidade, o enchimento é um enchimento particulado.

Em uma modalidade neste documento, os enchimentos de reforço úteis aqui incluem os enchimentos nos quais os silanos são reativos com a superfície do enchimento. Em uma modalidade, alguns exemplos representativos dos enchimentos incluem, porém não estão limitados aos enchimentos inorgânicos, enchimentos siliciosos, óxidos de metais,
25 tais como a sílica (pirogênica e/ou precipitada), titânio, aluminossilicato e alumina, argilas e talco, e similares. Em uma modalidade aqui contida, a sílica particulada, precipitada, é útil para tal propósito, particularmente quando a sílica tiver silanóis de superfície reativos. Em uma modalidade da presente invenção, uma combinação de 0,1 a 20 por cento de silano mercapto funcional, e mais especificamente, dos silanos mercapto funcionais (1), e 80 a
30 99,9 por cento de sílica ou outros enchimentos de reforço, é utilizada para reforçar diversos produtos de borracha, incluindo as bandas de rodagem para os pneus. Em uma outra modalidade, um enchimento está compreendendo de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento de silano mercaptofuncional, e mais especificamente, do silano mercapto funcional (1), e cerca de 90 a cerca de 99,5 por cento em peso de enchimento particulado. Em uma outra
35 modalidade neste documento, a alumina pode ser usada sozinha com o silano mercapto funcional, e mais especificamente, o silano mercaptofuncional (1), ou em combinação com a sílica e o silano mercapto funcional. Em uma modalidade aqui contida, o termo alumina pode

ser descrito neste documento como óxido de alumínio, ou Al_2O_3 . Em uma modalidade adicional aqui contida, os enchimentos podem estar na forma hidratada.

Em uma modalidade, o enchimento pode ser essencialmente inerte para o silano com o qual ele é misturado, conforme é o caso com o negro-de-fumo ou os polímeros orgânicos, ou ele pode ser reativo com ele, p.ex., o caso com veículos possuindo funcionalidade de superfície hidroxila de metal, p.ex., as sílicas e os outros particulados siliciosos que possuem funcionalidade de silanol de superfície.

Em uma modalidade aqui contida, a sílica precipitada é utilizada como enchimento. Em uma modalidade mais específica, o enchimento de sílica aqui contido pode ser caracterizado por ter uma área de superfície BET, conforme medida usando gás nitrogênio, especificamente na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 m^2/g , e mais especificamente em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 m^2/g e mais especificamente ainda em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 150 m^2/g . Em uma outra modalidade específica, o método BET de medir a área de superfície é descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, página 304 (1930), que é o método usado neste documento. Ainda em uma outra modalidade específica, a sílica tipicamente pode também ser caracterizado por ter um valor de absorção de ftalato de dibutila (DBP) em uma faixa de especificamente de cerca de 100 a cerca de 350, mais especificamente de cerca de 150 a cerca de 300 e mais especificamente ainda de cerca de 200 a cerca de 250. Em uma modalidade ainda específica adicional, adicionalmente, os enchimentos de sílica úteis, bem como os enchimentos de alumina e aluminossilicato antes mencionados, podem ser esperados ter uma área de superfície CTAB em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 220 m^2/g . Em uma modalidade ainda específica adicional, a área de superfície CTAB é a área de superfície externa como avaliada pelo brometo de cetil trimetilamônio com um pH de 9; o método é descrito no ASTM D 3849.

A área de superfície por porosidade do mercúrio é a área de superfície específica determinada por porosimetria do mercúrio. Nesta técnica, o mercúrio é penetrado nos poros da amostra, após um tratamento térmico para remover os voláteis. Em uma modalidade mais específica, as condições de configuração podem ser adequadamente descritas como utilização de uma amostra de 100 mg; remoção dos voláteis durante 2 horas, a 105 °C, e pressão atmosférica ambiente; e faixa de medição da pressão de ambiente até 200.000 kPa (2000 bars). Em uma outra modalidade mais específica, tal avaliação pode ser efetuada de acordo com o método descrito em Winslow, e col., em ASTM bulletin, pág. 39 (1959), ou de acordo com DIN 66133; para tal avaliação, pode ser usado um Porosímetro CARLO-ERBA 2000. Em uma modalidade, a área de superfície específica por porosidade do mercúrio média para o enchimento de sílica selecionado deve estar em uma faixa de especificamente de cerca de 100 a cerca de 300 m^2/g , mais especificamente de cerca de 150 a cerca de 275

m²/g, e mais especificamente ainda de cerca de 200 a cerca de 250 m²/g.

Em uma modalidade, uma distribuição de tamanho de poro adequada para a sílica, a alumina e o aluminossilicato, de acordo com tal avaliação da porosidade do mercúrio, é considerada neste documento ser: cinco por cento ou menos de seus poros tendo um diâmetro de menos do que cerca de 10 nm; de cerca de 60 a cerca de 90 por cento de seus poros têm um diâmetro de cerca de 10 a cerca de 100 nm; de 10 a cerca de 30 por cento de seus poros tendo um diâmetro de cerca de 100 a cerca de 1.000 nm; e de cerca de 5 a cerca de 20 por cento de seus poros têm um diâmetro de mais do que cerca de 1.000 nm. Em uma segunda modalidade, a sílica pode ser esperada ter um tamanho de partícula final médio, por exemplo, na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,05 µm, como determinado por microscopia eletrônica, embora as partículas de sílica possam ser até menores, ou possivelmente maiores, no tamanho. Em uma modalidade, diversas sílicas comercialmente disponíveis podem ser consideradas para uso neste documento, tais como aquelas disponíveis da PPG Industries sob a marca registrada HI-SIL, em particular, HI-SIL 210, e 243; as sílicas disponíveis da Rhone-Poulenc, p.ex., ZEOSIL 1165MP; as sílicas disponíveis da Degussa, p.ex., VN2 e VN3, etc. e as sílicas disponíveis da Huber, p.ex., HUBERSIL 8745.

Em uma modalidade, onde for desejado para a composição de borracha, a qual contém tanto um enchimento silicioso, tal como a sílica, a alumina e/ou os aluminossilicatos, quanto também pigmentos de reforço de negro-de-fumo, ser principalmente reforçada com a sílica como o pigmento de reforço, frequentemente é mais específico que a razão em peso de tais enchimentos siliciosos para o negro-de-fumo seja pelo menos 3/1 e preferivelmente pelo menos 10/1 e, assim, em uma faixa de 3/1 a 30/1. Em uma modalidade mais específica, o enchimento pode compreender de cerca de 15 a cerca de 95 por cento em peso de sílica precipitada, alumina e/ou aluminossilicato e, correspondentemente, de cerca de 5 a cerca de 85 por cento em peso de negro-de-fumo, onde o dito negro-de-fumo tem um valor de CTAB em uma faixa de cerca de 80 a cerca de 150. Em uma modalidade específica, alternativamente, o enchimento pode compreender de cerca de 60 a cerca de 95 por cento em peso dos ditos sílica, alumina e/ou aluminossilicato e, correspondentemente, de cerca de 40 a cerca de 5 por cento em peso de negro-de-fumo. Em uma outra modalidade específica, o enchimento silicioso e o negro-de-fumo podem ser pré-combinados ou combinados conjuntamente na manufatura da borracha vulcanizada.

Em uma modalidade, a composição de borracha aqui contida pode ser formada por métodos conhecidos na técnica de formação de borrachas, tais como mistura das diversas borrachas constituintes vulcanizáveis com enxofre com os diversos materiais de aditivos comumente usados, como por exemplo, auxiliares de cura, tais como enxofre, ativadores, retardadores e aceleradores, aditivos de processamento, tais como óleos, resinas, p.ex.,

resinas de pegajosidade, sílicas, plastificantes, enchimentos, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonadores, agentes de peptização, e materiais de reforço, tais como, por exemplo, negro-de-fumo, e similares. Em uma outra modalidade específica, dependendo do uso pretendido do material vulcanizável com enxofre e vulcanizado com enxofre (borrachas), os aditivos mencionados neste documento são selecionados e comumente usados em quantidades convencionais.

Em uma modalidade, a vulcanização pode ser conduzida na presença de um agente de vulcanização de enxofre adicional. Em uma modalidade específica, alguns exemplos não limitativos de agentes de vulcanização de enxofre adequados incluem, p.ex., o enxofre elementar (enxofre livre) ou os agentes de vulcanização doadores de enxofre, tais como os exemplos não limitativos de um amino dissulfeto, polissulfeto polimérico ou adutos de enxofre olefina, os quais são convencionalmente adicionados na etapa de mistura da composição de borracha produtiva, final. Em uma outra modalidade específica, os agentes de vulcanização de enxofre (que são comuns na técnica) são usados, ou adicionados no estágio de mistura produtiva, em uma quantidade variando de cerca de 0,4 a cerca de 3 phr, ou mesmo, em algumas circunstâncias, até cerca de 8 phr, com uma faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 phr, e em alguns casos de cerca de 2 a cerca de 2,5 phr, sendo mais específica.

Em uma modalidade, os aceleradores da vulcanização, i.e., os doadores de enxofre adicionais, podem também ser usados. Em uma modalidade, será apreciado que eles podem ser aqueles, tais como os exemplos não limitativos de benzotiazol, tiuram dissulfeto de alquila, derivados de guanidina, e tiocarbamatos. Em um outro exemplo específico, são representativos de tais aceleradores, p.ex., porém não limitados ao mercapto benzotiazol, tiuram dissulfeto de tetrametila, dissulfeto de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de zinco, dissulfeto de alquilfenol, butil xantato de zinco, N-dicicloexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-cicloexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiouréia, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, zinco-2-mercaptotoluimidazol, ditiobis(N-metil piperazina), ditiobis(N-beta-hidróxi etil piperazina), ditiobis(dibenzil amina) e suas combinações. Em uma outra modalidade específica, os outros doadores de enxofre adicionais incluem, p.ex., o tiuram e os derivados de morfolina. Em uma modalidade mais específica, os representativos de tais doadores incluem, p.ex., porém não estão limitados ao dissulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de dimorfolina, tiuram tetrassulfeto de tetrametila, benzotiazil-2,N-ditiomorfolida, tioplastos, hexassulfeto de dipentametilenotiuram, dissulfetocaprolactam e suas combinações.

Em uma modalidade, os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou a temperatura requerida para a vulcanização e para aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, pode ser usado um único sistema de acelerador, i.e., um

acelerador primário. Em uma outra modalidade, de modo convencional e mais específico, (um) acelerador(es) primário(s) é(são) usado(s) em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr. Em uma modalidade mais específica, as combinações de um acelerador primário e um secundário podem ser usadas, com o acelerador secundário sendo usado em menores quantidades (p.ex., de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr), para ativar e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Ainda em uma modalidade adicional, podem também ser usados aceleradores de ação retardada. Ainda em uma modalidade mais adicional, os retardadores da vulcanização podem também ser usados. Em uma modalidade, os tipos adequados de aceleradores são aqueles tais como os exemplos não limitativos de aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurans, sulfenamidas, ditiocarbamatos, xantatos e suas combinações. Em uma modalidade mais específica, o acelerador primário é uma sulfenamida. Em uma outra modalidade específica, se for usado um segundo acelerador, o acelerador secundário é mais especificamente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiuram.

Em uma modalidade, algumas quantidades não limitativas de resinas de pegajose, se usadas, podem ser de cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, normalmente de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Em uma modalidade específica, as quantidades típicas de auxiliares de processamento compreendem de cerca de 1 a cerca de 50 phr. Em uma outra modalidade específica, tais auxiliares de processamento podem incluir os exemplos não limitativos de óleos de processamento aromáticos, naftênicos e/ou parafínicos, e suas combinações. Em uma modalidade mais específica, as quantidades típicas de antioxidantes são de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Em uma outra modalidade específica, os antioxidantes representativos incluem os exemplos não limitativos de difenil-p-fenilenodiamina e outros, p.ex., aqueles divulgados no *Vanderbilt Rubber Handbook* (1978), páginas 344-346. Ainda em uma outra modalidade, as quantidades típicas de antiozonadores são de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Em mais uma modalidade, as quantidades típicas de ácidos graxos, se usados, que podem incluir o exemplo não limitativo de ácido esteárico, são de cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. Em mais uma modalidade, as quantidades típicas de óxido de zinco são de cerca de 2 a cerca de 5 phr. Ainda em uma outra modalidade específica, as quantidades típicas das ceras são de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Em uma modalidade, frequentemente são usadas as ceras microcristalinas. Em uma outra modalidade, as quantidades típicas de agentes de peptização são de cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Ainda em uma modalidade adicional, os agentes de peptização típicos incluem os exemplos não limitativos de pentaclorotiofenol, dissulfeto de dibenzamidodifenila e suas combinações.

Em uma modalidade neste documento, as composições de borracha aqui contidas podem ser usadas para diversos propósitos. Em uma modalidade específica, por exemplo, elas podem ser usadas para os exemplos não limitativos de diversos compostos de pneus,

solas de sapatos, mangueiras, bainhas, gaxetas, e outros produtos industriais. Em uma modalidade mais específica, tais artigos podem ser formados, modelados, moldados e curados por diversos métodos conhecidos e convencionais, conforme é prontamente aparente para aqueles versados na técnica. Em uma modalidade ainda mais específica, uma aplicação particularmente útil das composições de borrachas aqui contidas é para a manufatura de bandas de rodagem para pneus. Em uma modalidade, uma vantagem dos pneus, das bandas de rodagem para pneus, ou de outros artigos de manufatura derivados das composições de borrachas aqui contidas é que eles estão sujeitos a menos emissões de VOC durante o seu tempo de vida e uso, como um resultado de terem sido manufaturados a partir de um composto de borracha que contém menos grupos etóxi do silano do que contém os compostos de borracha da técnica conhecida e atualmente praticada. Em uma modalidade mais específica, este é um resultado direto de terem usado agentes de união dialcóxi-funcionais em sua manufatura, que contém menos, ou essencialmente nenhum, grupo etóxi sobre o silício, em relação às combinações de agentes de união de mercaptossilano da técnica atualmente conhecida e praticada. Em uma modalidade, a ausência ou a redução de grupos etoxissilano nos agentes de união usados resulta em menos grupos etóxi residuais sobre o silício, após o artigo de manufatura ser produzido, a partir do que menos ou nenhum etanol pode ser liberado por hidrólise dos grupos etoxissilano por exposição do artigo de manufatura à água, durante o uso.

Todas as referências citadas neste documento são incorporadas por referência aqui em sua totalidade.

A invenção pode ser mais bem entendida por referência aos exemplos que se seguem, nos quais as partes e as porcentagens são em peso, a não ser que de outro modo indicado.

Exemplo 1

O 3-mercaptopropiltrióxissilano (obtido da General Electric sob o nome comercial Silquest A-1891, 514,3 gramas, 2,16 moles), e o 2-metil-1,3-propanodiol (adquirido da Aldrich, 194,4 gramas, 2,16 moles) foram carregados para um frasco de fundo redondo de 1 litro, equipado com um agitador magnético, condensador de trajetória curta e frasco receptor. O Purolite (adquirido da Rohm & Haas, 3,5 gramas) foi adicionado ao frasco de reação e a mistura foi aquecida para 50° C, sob um vácuo de inicialmente 7999,34 Pa até cerca de 133,32 Pa (60 torr até cerca de 1 torr), por cerca de 3 horas. O etanol (185 gramas, 4,02 moles) foi coletado. O produto de reação foi filtrado pressurizado através de um recheio de 3,5 micra. O peso do produto coletado era 501,7 gramas. A GC/MS encontrou uma mistura complexa que continha o 3-({3-[2-mercapto-propil]-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi}-2-metil-propil)-dietóxi-sililanil)-propano-1-tiol e o 3-2-{3-[2-(3-mercapto-propil)-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol.

Exemplo 2

O 3-mercaptopropiltriétoxissilano (obtido da General Electric sob o nome comercial Silquest A-1891, 438,8 gramas, 1,84 mol), e o 2-metil-1,3-propanodiol (adquirido da Aldrich, 331,7 gramas, 3,68 moles) foram carregados para um frasco de fundo redondo de 1 litro, equipado com um agitador magnético, condensador de trajetória curta e frasco receptor. O ácido sulfúrico (0,39 grama) foi adicionado ao frasco de reação e a mistura foi aquecida para 50° C, sob um vácuo de inicialmente 5332,89 Pa até cerca de 133,32 Pa (40 torr até cerca de 1 torr) (vácuo total), por 3,5 horas. O etanol (263 gramas, 5,71 moles) foi coletado. O produto de reação foi então neutralizado com 1,44 grama de etóxi de sódio a 21% em etanol e então removido em 1,5 hora. O peso do produto coletado era 485,6 gramas. A análise por GC encontrou uma mistura complexa que continha o 3-({3-[2-mercaptopropil]-5-metil-[1,3,2]dioxasilinan-2-ilóxi)-2-metil-propil}-diétoxi-sililanil)-propano-1-tiol e componentes de peso molecular mais elevado.

Exemplo 3

O 3-mercaptopropiltriétoxissilano (obtido da General Electric sob o nome comercial Silquest A-1891, 720,5 gramas, 3,02 moles), e o 2-metil-1,3-propanodiol (adquirido da Aldrich, 817,0 gramas, 9,07 moles) foram carregados para um frasco de fundo redondo de 3 litros, equipado com um agitador magnético, condensador de trajetória curta e frasco receptor. O ácido sulfúrico (0,78 grama) foi adicionado ao frasco de reação e a mistura foi aquecida para cerca de 50° C, sob um vácuo de inicialmente 3999,67 Pa até cerca de 1333,22 Pa (30 torr até cerca de 10 torr), por 3,5 horas. O etanol (389,4 gramas, 8,5 moles) foi coletado. O produto de reação foi então neutralizado com 2,5 gramas de etóxi de sódio a 21% em etanol e então removido em 1 hora. O peso do produto coletado era 1108,9 gramas.

Exemplo 4

O 3-mercaptopropiltriétoxissilano (100 gramas, 0,42 mol), e o 2-metil-2,4-pentanodiol (50 gramas, 0,42 mol) são carregados para um frasco de fundo redondo de 1 litro, equipado com um agitador magnético, condensador de trajetória curta e frasco receptor. O isopropóxido de titânio (0,85 grama) é adicionado ao frasco de reação e a mistura é aquecida para 70° C, sob um vácuo de inicialmente cerca de 49329,28 (370 torr), por 1 hora. O 2-metil-1,3-propanodiol (18,9 gramas, 0,21 mol) é adicionado e aquecido.

Exemplos Comparativos 5 e 6 e Exemplos 7, 8, 9 e 10

As composições de borrachas curadas, na forma de placas, foram preparadas e as suas propriedades físicas e dinâmicas medidas, para determinar o efeito da carga.

Uma formulação típica de sílica-borracha SBR foi usada conforme descrito abaixo, na Tabela 1. A mistura foi realizada em um misturador tangencial Banbury de 1,7 litro.

TABELA 1: Formulação de Sílica-Silano/Borracha

PHR	Componentes
103,2	sSBR (Buna VSL 5025-1 da Bayer AG)
25	BR (Budene 1207 da Goodyear)
80	sílica (Zeosil 1165MP da Rhodia)
3,0	negro-de-fumo (N-330)
Variável	silano
4,5	óleo (Sundex 8125 da Sun Oil)
2,5	óxido de zinco (Kadox 720C da ZincCorp.)
1,0	ácido esteárico (Industrene R da Witco, Crompton)
2,0	6 PPD (Flexzone 7P da Uniroyal, Crompton)
1,5	Cera (Sunproof Improved da Uniroyal, Crompton)
	Ingredientes Finais da Mistura
1,4	enxofre (Rubbermakers Sulfur 104 da Harwick)
1,7	CBS (Delac S da Uniroyal, Crompton)
2,0	DPG (da Uniroyal, Crompton)

O procedimento que foi usado para preparar uma única mistura não produtiva é apresentado na Tabela 2, abaixo.

TABELA 2: Procedimento de Uma Etapa; Esfriamento com água a 25°C, fator de enchimento de 68%:

Etapa	Procedimento
1	Adicionar os polímeros, RDM (socar a mistura) 30 segundos
2	Adicionar 50% da sílica, todo o silano, RDM 30 segundos
3	Adicionar os 50% restantes de sílica, o óleo, RDM 30 segundos
4	Remover o pó, RDM 20 segundos
5	Adicionar o ZnO, o ácido esteárico, o Flexzone 7P, a cera e o negro-de-fumo, RDM 60 segundos
6	Remover o pó, RDM até 170 °C (em aprox. 2 minutos) por aumento da velocidade do rotor
7	Manter a 170 °C por 8 minutos alterando-se as velocidades sobre o misturador
8	Descarregar, remover a folha do moinho de rolos a 65-70 °C para esfriar

5 O procedimento para preparar uma única mistura produtiva envolveu adicionar o enxofre e os aceleradores (primários e secundários) a uma máster preparada conforme descrito na Tabela 2, sobre um moinho de dois rolos, a 65 a 70°C. Após todo o enchimento de sílica, o silano e o óleo serem incorporados em uma dada mistura, a rpm dos rotores foi aumentada de modo a atingir a temperatura de silanização desejada. A mistura foi então mantida nesta temperatura por 8 minutos. Os procedimentos de mistura são mostrados na

10

Tabela 2, acima.

A cura e o teste das composições de borrachas curadas na forma de placas foram realizados de acordo com os padrões ASTM. Além disso, os testes dinâmicos das pequenas deformações foram realizados sobre um Analisador Dinâmico da Rheometrics (ARES - Rheometrics Inc.). O procedimento de cura específica, as medições e os procedimentos de medição foram como se seguem.

Procedimento de Cura/Medição	Padrão de Teste
Viscosidade Mooney e queima	ASTM D1646
Reometria por disco oscilante	ASTM D2084
Cura das placas de teste	ASTM D3182
Propriedades de tensão-deformação	ASTM D412
Acúmulo de calor	ASTM D623

Propriedades Mecânicas Dinâmicas:

As varreduras da deformação do efeito Payne foram realizadas a partir das amplitudes das deformações dinâmicas de 0,01 % a cerca de 25% de amplitude da deformação de cisalhamento, a 10 Hz e 60°C. Os parâmetros dinâmicos, $G'_{inicial}$, $\Delta G'$, $G''_{máx}$, $\tan \delta_{máx}$, foram extraídos das respostas não lineares dos compostos de borrachas em pequenas deformações. Em alguns casos, os valores do estado estacionário de $\tan \delta$ foram medidos após 15 minutos de oscilação dinâmica, em amplitudes da deformação de 35% (a 60 °C). A dependência na temperatura das propriedades dinâmicas foi também medida a partir de cerca de -80 °C até +80 °C em amplitudes de pequenas deformações (1 ou 2%), em uma frequência de 10 Hz. As propriedades reológicas, físicas e dinâmicas dos compostos de borracha, os Exemplos Comparativos 5 e 6 (o silano é o silano Silquest A-1891) e os Exemplos 7, 8, 9 e 10 (silano do Exemplo 3) são dados na Tabela 3.

Tabela 3. As propriedades reológicas, físicas e dinâmicas da borracha

<u>Nº do Exemplo</u>	Comp. 5	Comp. 6	7	8	9	10
Carga de silano phr	4	6,5	2	3	4	6,5
<u>Propriedades Mooney</u>						
Viscosidade a 100°C (ML1+4)	89,52	78,77	73,6	70,94	80,58	74,3
MV a 135°C (MS1+)	41,62	53,77	31,56	29,46	35,61	41,48
Queima a 135°C (MS1+t ₃) (min)	6,2	3,18	10,26	8,22	7,21	4,11
Cura a 135°C (MS1+t ₁₈) (min)	9,28	4	14,1	12,17	10,34	5,1
<u>Propriedades do Reômetro (ODR).</u>						
<u>(arco de 1° a 149° C)</u>						
M _L (dN-m)	15,79	13,93	12,14	10,67	12,81	12,71
M _H (dN-m) (temporizador de 30 min.)	33,63	35,09	32,51	31,31	34,86	33,69

t ₉₀ (min) (temporizador de 30 min.)	18,56	19,35	17,79	15,42	13,13	5,97
t _s (min)	3,67	1,83	4,38	4,71	4,25	2,92
M _H -M _L	17,84	21,16	20,38	20,64	22,05	20,98

Propriedades Físicas, (curada t₉₀ a 149° C)

Dureza (Shore A)	56,3	58,3	59	56,3	57,7	57,7
Tensão (MPa)	15,10	12,26	19,76	19,44	18,56	15,54
Alongamento (%)	312	250	492	414	354	306
Módulo a 25% (MPa)	0,73	0,84	0,83	0,76	0,76	0,90
Módulo a 100% (MPa)	2,05	2,50	1,63	1,73	2,01	2,35
Módulo a 300% (MPa)	14,14	" - "	8,71	11,36	14,21	13,97
índice de Reforço, (300%/25%)	19,37	" - "	10,46	14,94	18,70	15,51
Índice de Reforço, (300%/100%)	6,91	" - "	5,34	6,55	7,07	5,95
Perda de Abrasão (DIN) (mm ³)	107	118	133	115	108	114

Propriedades Dinâmicas, (curada t₉₀ a 149° C)

Não Linearidade (0-10%) 60°C

G' _{inicial} (MPa)	2,39	2,47	3,89	2,27	2,98	2,16
G' (MPa)	0,88	1,01	2,13	0,91	1,41	0,78
G'' _{máx} (MPa)	0,30	0,30	0,55	0,28	0,34	0,23
tan máx	0,16	0,15	0,19	0,15	0,15	0,13

Dependência na Temperatura

tan 0° C	0,54	0,54	0,51	0,57	0,48	0,58
tan 60° C	0,14	0,14	0,17	0,14	0,14	0,12
G' 0° C (MPa)	6,10	5,62	9,68	6,56	6,12	6,42
G' 60° C (MPa)	1,86	1,91	2,59	1,71	2,02	1,74

EXEMPLOS 11, 12, 13 e 14

Os compostos de borracha foram preparados de acordo com o procedimento descrito no Exemplo Comparativo 5. O fator de enchimento era 72 por cento, e as duas etapas foram usadas no Exemplo 11. O dado mostra o efeito da temperatura de mistura não produtiva sobre o desempenho da borracha. Os dados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. As propriedades reológicas, físicas e dinâmicas da borracha

Nº do Exemplo	11	12	13	14
Carga de silano phr	3,7	4	4	4
Temperatura	140	160	170	180
<u>Propriedades Mooney</u>				
Viscosidade a 100°C (ML1+4)	101	75,13	80,58	78,35

MV a 135°C (MS1+)	59	32,4	35,61	34,49
Queima a 135°C (MS1+t ₃) (min)	3,4	7,31	7,21	7,53
Cura a 135°C (MS1+t ₁₈) (min)	4,1	10,42	10,34	11,12
<u>Propriedades do Reômetro (ODR). (arco de 1° a 149°</u>				
<u>C)</u>				
M _L (dN-m)	16,0	12,49	12,81	12,95
M _H (dN-m) (temporizador de 30 min.)	31,0	34,34	34,86	34,7
t ₉₀ (min) (temporizador de 30 min.)	5,1	10,87	13,13	11,64
t _{s'} (min)	2,1	4,49	4,25	4,82
M _H -M _L	15,0	21,85	22,05	21,76
<u>Propriedades Físicas, (curada t₉₀ a 149° C)</u>				
Dureza (Shore A)	60	57,7	57,7	58,3
Tensão (MPa)	15,5	19,64	18,56	17,18
Alongamento (%)	300	381	354	343
Módulo a 25% (MPa)	0,87	0,72	0,76	0,76
Módulo a 100% (MPa)	2,36	1,89	2,01	2,01
Módulo a 300% (MPa)	15,1	13,39	14,21	13,83
índice de Reforço, (300%/25%)	17,4	18,55	18,70	18,15
Índice de Reforço, (300%/100%)	6,40	7,08	7,07	6,87
Perda de Abrasão (DIN) (mm ³)		93	108	104
<u>Propriedades Dinâmicas, (curada t₉₀ a 149° C)</u>				
<u>Não Linearidade (0-10%) 60°C</u>				
G' _{inicial} (MPa)	1,78	2,73	2,98	2,43
G' (MPa)	0,45	1,21	1,41	1,10
G" _{máx} (MPa)	1,75	0,35	0,34	0,28
tan máx	0,11	0,15	0,15	0,16
<u>Dependência na Temperatura</u>				
tan 0° C	0,63	0,57	0,48	0,44
tan 60° C	0,10	0,14	0,14	0,15
G' 0° C (MPa)	6,27	7,22	6,12	5,38
G' 60° C (MPa)	1,60	2,00	2,02	1,81

Embora a invenção tenha sido descrita com referência a diversas modalidades ilustrativas, será entendido por aqueles versados na técnica que podem ser feitas diversas alterações e os seus elementos podem ser substituídos por equivalentes, sem sair do escopo da invenção. Além disso, podem ser feitas muitas modificações para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da invenção, sem sair do seu escopo

essencial. Portanto, pretende-se que a invenção não seja limitada a qualquer modalidade ilustrativa particular divulgada neste documento.

REIVINDICAÇÕES

1. Silano mercaptofuncional, **CARACTERIZADO** por ser da Fórmula geral (1):



onde:

5 cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbonileno contendo de 1 a 30 átomos de carbono, derivado por substituição de um hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um grupo heterocarboneto divalente contendo 2 a 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etérico (-O-) e/ou enxofre (-S-);

10 cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, $R_2C=NO-$, R_2NO- , -R, $(HO)_{d-1}G^5O-$, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila linear, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, G^5 é independentemente um grupo hidrocarboneto substituído de 2 a 15 átomos de carbono ou
15 um grupo heterocarboneto substituído de cerca de 4 a 15 átomos de carbono e contém um ou mais átomos de oxigênio etérico;

20 cada ocorrência de Z^β , que forma uma estrutura de ponte entre dois átomos de silício, é $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]_{0,5}$, onde cada ocorrência de G^5 é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbonileno de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico;

25 cada ocorrência de Z^0 , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-OG^5(OH)_{d-2}O-$, onde G^5 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbonileno de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico;

30 cada ocorrência dos subscritos d, m, n, o e p independentemente é um número inteiro, onde d é de 2 a 6 em uma primeira modalidade, 2 ou 3 em uma segunda modalidade e 2 em uma terceira modalidade; m é 0 a 20; n é 0 a 18; o é 0 a 20; e p é 0 a 20; com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

2. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

35 cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbonileno contendo de 1 a 30 átomos de carbono derivado por substituição de um hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila;

cada ocorrência de Z^β , que forma uma estrutura de ponte entre dois átomos de silício, é independentemente $[-O(R^0CR^0)_rO-]_{0,5}$, onde cada ocorrência de R^0 é independente-

mente dada por um dos elementos para R, e f é de 2 a 15;

cada ocorrência de Z^b , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente $-O(R^0CR^0)_fO-$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos elementos para R, e f é 2 a 15;

5 cada ocorrência de X é independentemente -OR, onde cada ocorrência de R é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em alquila, alquenila, arila e aralquila linear, cíclica e ramificada contendo até 18 átomos de carbono; e,

10 cada ocorrência de m, n, o, e p independentemente é um número inteiro, onde m é de 0 a 20; n é especificamente de 0 a 18, o é de 0 a 20, e p é de 0 a 20, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

3. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 e G^4 é independentemente um grupo alquileno de cadeia linear ou ramificada de até 6 átomos de carbono; cada ocorrência de R^0 é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila de cadeia linear ou ramificada de até 6 átomos de carbono e f é 2 a 4; e m é 0 a 5, n é 0 a 4, o é 0 a 5 e p é 0 a 5, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

4. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 e G^4 é independentemente 3 átomos de carbono, cada ocorrência de R^0 é independentemente hidrogênio ou grupo alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 3 átomos de carbono e f é 2 ou 3; e m é 0 ou 1, n é 1 ou 2, o é 1 ou 2 e p é 0 ou 1, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

5. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

25 cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo derivado por substituição de hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila tendo até 30 átomos de carbono;

30 cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, $RC(=O)O-$, $R_2C=NO-$, R_2NO- , R_2N- , -R, $(HO)_{d-1}G^5O-$, $HO(CR^0_2)_fO-$, e $HO(CR^0_2CR^0_2O)_e-$, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio ou grupos alquila, alquenila, arila, e aralquila linear, cíclica e ramificada de até 18 átomos de carbono;

G^5 é independentemente um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarbilenos de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico;

35 R^0 é independentemente dado por um dos elementos para R;

cada ocorrência de Z^b , que forma uma estrutura de ponte entre dois átomos de silício, é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]_{0,5}$,

$[-O(CR^0_2CR^0_2O)_e]_{0,5}$ e $[-O(R^0CR^0)_fO]_{0,5}$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos elementos listados para R;

5 cada ocorrência de Z^9 , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-OG^4(OH)_{d-2}O-$, $-O(CR^0_2CR^0_2O)_e-$ e $-O(R^0CR^0)_fO-$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos elementos para R; e,

cada ocorrência dos subscritos d, e, f, m, n, o e p é independentemente um número inteiro, onde d é de 2 a 6, e é de 2 a 7, f é de 2 a 15, m é de 0 a 20, n é de 0 a 18, o é de 0 a 20, e p é de 0 a 20, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

6. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO**
10 pelo fato de que d é 2 a 4, e é 2 a 4, f é 2 a 4, m é 0 a 5, n é 0 a 4, o é 0 a 5 e p é 0 a 5, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

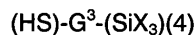
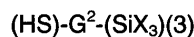
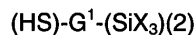
7. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO**
pelo fato de que d é 2, e é 2, f é 3, m é 1 ou 2, n é 1 ou 2, o é 1 ou 2 e p é 0 a 2, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

15 8. Silano mercaptofuncional, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**
pelo fato de que é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em
3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-5-metil-
[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-
[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-
20 tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1,1-dimetil-
butóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-({3-[2-mercaptopropil]-5-
metil-[1,3,2]dioxassilinan-ilóxi]-2-metil-propóxi)-bis-[3-hidróxi-2-metil-propóxi]-silanil)-
propano-1-tiol; 3-({3-({3-bis-(3-hidróxi-2-metil-propil)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-1-metil-
propóxi)-(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2-metil-propan-1-ol; 3-[[3-
25 ((3-hidróxi-3-metil-propóxi)-3-mercaptopropil)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-
[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1-metil-propóxi}-silanilóxi]-2-metil-propóxi-(3-hidróxi-2-metil-
propóxi)-3-mercaptopropil)-silanil]-2-metilpropan-1-ol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-
[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-propóxi}-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-butano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-
mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-4,4,6-trimetil-
30 [1,3,2]dioxassilinan-2-il)-3-benzeno-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-
[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1,1-dimetil-butóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-
cicloexano-1-tiol; 3-({3-[2-mercaptopropil]-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-
propóxi)-dietóxi)-silanil)-metano-1-tiol; 3-({3-({3-bis-(3-hidróxi-2,2-dimetil-propil)-(3-mercaptopropil)-
silanilóxi]-2,2-dimetil-propóxi)-(3-hidróxi-2,2-dimetil-propóxi)-(3-mercaptopropil)-
35 silanilóxi]-2,2-dimetil-propan-1-ol; 3-[[3-((3-hidróxi-3-fenil-propóxi)-3-mercaptopropil)-{3-[2-
(3-mercaptopropil)-5-fenil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-fenil-1-propóxi}-silanilóxi]-2-fenil-
propóxi-(3-hidróxi-2-fenil-propóxi)-3-mercaptopropil)-silanil]-2-fenilpropan-1-ol; 3-[[3-((metil)-

(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2-metil-propóxi)-metil)-(3-mercaptopropil)-silanilóxi]-2-metil-propan-1-ol.

9. Processo para preparar silano mercaptofuncional, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende reagir:

5 a) pelo menos um silano mercaptofuncional selecionado a partir do grupo que consiste nas Fórmulas gerais (2), (3), (4) e (5):



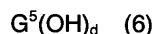
10 $(HS)-G^4-(SiX_3)(5)$

onde:

cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 átomos de carbono, derivado por substituição de um hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um heterocarboneto divalente substituído contendo 15 2 a 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etérico (-O-) e/ou enxofre (-S-);

cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, $R_2C=NO-$, R_2NO- , -R, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio ou alquila, alquenila, arila ou aralquila linear, cíclica ou ramificada, onde cada de até 18 átomos de carbono, com a condição 20 que pelo menos um X seja um grupo hidrolisável, com

b) um ou mais compostos contendo poliidroxi de Fórmula geral (6):



onde G^5 é um grupo hidrocarbila de 1 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarbila de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico e d é 25 um número inteiro de 2 a 6, sob condições de reação de transesterificação, com isso produzindo o silano mercaptofuncional de Fórmula geral (1):



onde:

cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 carbonos, derivado por substituição de um hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um heterocarboneto divalente substituído contendo 2 a 30 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etérico (-O-) e/ou enxofre (-S-);

cada ocorrência de X é independentemente selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, $R_2C=NO-$, R_2NO- , -R, $(HO)_{d-1}G^5O-$, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila linear, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos 35 aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, G^5 é

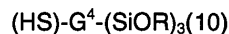
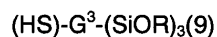
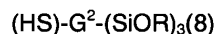
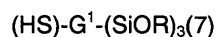
independentemente um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico;

5 cada ocorrência de Z^b , que forma uma estrutura de ponte entre dois átomos de silício, é $[-OG^5(OH)_{d-2}O-]_{0,5}$, onde cada ocorrência de G^5 é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico;

10 cada ocorrência de Z^o , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-OG^5(OH)_{d-2}O-$, onde G^5 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico;

15 cada ocorrência dos subscritos d, m, n, o e p independentemente é um número inteiro, onde d é de 2 a 6 em uma primeira modalidade, 2 ou 3 em uma segunda modalidade e 2 em uma terceira modalidade; m é 0 a 20; n é 0 a 18; o é 0 a 20; e p é 0 a 20, com a condição que $m+n+o+p$ seja igual a, ou maior do que, 2.

20 10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o silano mercaptofuncional de Fórmulas (2), (3), (4) e/ou (5) é pelo menos um trialcóxissilano selecionado a partir do grupo que consiste nas Fórmulas gerais (7) a (10):



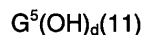
25 onde:

cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , e G^4 é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 12 átomos de carbono derivado por substituição de um hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila; e

cada R independentemente tem um dos significados antes estabelecidos.

30 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada R independentemente é um grupo metila, etila, propila, isopropila, n-butila ou sec-butila.

35 12. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o silano mercaptofuncional (1) é um dímero, oligômero ou polímero no qual cada unidade de silano está ligada a uma unidade de silano adjacente através de um grupo de ponte resultante da reação do(s) monômero(s) de silano mercaptofuncional selecionado(s) com um ou mais compostos contendo poliídrosí de Fórmula geral (11):



onde G^5 é um grupo hidrocarbila de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarbila de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico e d é um número inteiro de 2 a 6.

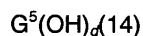
- 5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo poliídrosí (11) é um diol de pelo menos uma das Fórmulas gerais (12) e (13):



- 10 onde R^0 é independentemente dado por um dos elementos listados acima para R, f é 2 a 15 e e é 2 a 7.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o diol é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em HOCH₂CH₂OH, HOCH₂CH₂CH₂OH, HOCH₂CH₂CH₂CH₂OH, HOCH₂CH(CH₃)CH₂OH, (CH₃)₂C(OH)CH₂CH(OH)CH₃, CH₃CH(OH)CH₂CH₂OH, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH, HOCH₂CH₂CH₂OCH₂CH₂OH, HOCH₂CH(CH₃)OCH₂CH(CH₃)OH, HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH, um diol de Fórmula (11) ou um diol de Fórmula (12), onde R^0 é hidrogênio ou metila e e é 3 a 7.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo poliídrosí (11) conforma-se à Fórmula (14):



onde G^5 é um grupo hidrocarbila substituído de 2 a 15 átomos de carbono ou um heterocarboneto substituído de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico; e d é um número inteiro de 3 a 6.

- 25 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo poliídrosí (14) é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em glicerol, trimetiletano, trimetilopropano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, manitol, galacticol e sorbitol.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto silano mercaptofuncional (1) é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1,1-dimetil-butóxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-propano-1-tiol; 3-({3-[2-mercaptopropil]-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-ilóxi}-2-metil-propóxi)-bis-[3-hidróxi-2-metil-propóxi]-silanil)-propano-1-tiol; 3-{{3-{{3-bis-(3-hidróxi-2-metil-propil)-(3-

mercapto-propil)-silanilóxi]-1-metil-propóxi)-(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-(3-mercapto-propil)-
 silanilóxi]-2-metil-propan-1-ol; 3-[[3-((3-hidróxi-3-metil-propóxi)-3-mercapto-propil)-{3-[2-(3-
 mercapto-propil)-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1-metil-propóxi)-silanilóxi]-2-metil-
 propóxi-(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-3-mercapto-propil)-silanil]-2-metilpropan-1-ol; 3-(2-{3-[2-
 5 (3-mercapto-butil)-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-propóxi)-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-butano-1-tiol;
 3-(2-{3-[2-(3-mercapto-fenil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-propóxi)-4,4,6-
 trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-3-benzeno-tiol; 3-(2-{3-[2-(3-mercapto-cicloexil)-4,4,6-
 trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-1,1-dimetil-butóxi)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]dioxassilinan-2-il)-
 cicloexano-1-tiol; 3-({3-[2-mercapto-metil]-5-metil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-metil-
 10 propóxi)-dietóxi]-silanil)-metano-1-tiol; 3-[[3-[[3-bis-(3-hidróxi-2,2-dimetil-propil)-(3-mercapto-
 propil)-silanilóxi]-2,2-dimetil-propóxi)-(3-hidróxi-2,2-dimetil-propóxi)-(3-mercapto-propil)-
 silanilóxi]-2,2-dimetil-propan-1-ol; 3-[[3-((3-hidróxi-3-fenil-propóxi)-3-mercapto-propil)-{3-[2-
 (3-mercapto-propil)-5-fenil-[1,3,2]dioxassilinan-2-ilóxi]-2-fenil-1-propóxi)-silanilóxi]-2-fenil-
 propóxi-(3-hidróxi-2-fenil-propóxi)-3-mercapto-propil)-silanil]-2-fenilpropan-1-ol; e, 3-[[3-
 15 [(metil)-(3-hidróxi-2-metil-propóxi)-(3-mercapto-propil)-silanilóxi]-2-metil-propóxi)-metil)-(3-
 mercapto-propil)-silanilóxi]-2-metil-propan-1-ol.

18. Particulado de escoamento livre, **CARACTERIZADO** por ser tratado com pelo
 menos um silano mercaptofuncional de Fórmula (1), conforme definido na reivindicação 1, o
 silano estando presente em mistura com , e/ou quimicamente ligado ao particulado.

20 19. Particulado de escoamento livre, de acordo com a reivindicação 18,
CARACTERIZADO pelo fato de que o particulado é pelo menos um elemento selecionado a
 partir do grupo que consiste em óxido de metal, material silicioso e negro-de-fumo.

25 20. Particulado de escoamento livre, de acordo com a reivindicação 19,
CARACTERIZADO pelo fato de que o óxido de metal é pelo menos um elemento seleciona-
 do a partir do grupo que consiste em sílica, titânio e alumina; e, o material silicioso é pelo
 menos um elemento do grupo que consiste em aluminossilicato, argila e talco.

30 21. Particulado de escoamento livre, de acordo com a reivindicação 19,
CARACTERIZADO pelo fato de que o particulado é pelo menos um elemento selecionado a
 partir do grupo que consiste em misturas de sílica e negro-de-fumo e misturas de sílica e
 alumina.

RESUMO

"SILANO MERCAPTOFUNCIONAL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E PARTICULADO DE ESCOAMENTO LIVRE TRATADO COM SILANO MERCAPTOFUNCIONAL"

Proporciona-se um silano mercaptofuncional de Fórmula geral (1):

- 5 [HSG¹SiZ^αZ^β]_m[HSG²SiZ^β]_n[HSG³SiZ^βX]_o[[HSG⁴SiZ^βX]₂]_p (1), onde: cada ocorrência de G¹, G², G³, e G⁴ é independentemente um grupo hidrocarbilenos contendo de 1 a 30 carbonos, derivado por substituição de um hidrogênio na alquila, a alquenila, a arila, ou a aralquila, ou um grupo heterocarboneto divalente contendo 2 a 30 átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio etérico (-O-) e/ou enxofre (-S-); cada ocorrência de X é independentemente
- 10 selecionada a partir do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, RC(=O)O-, R₂C=NO-, R₂NO-, -R, (HO)_{d-1}G⁵O-, onde cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio, alquila linear, cíclica ou ramificada, que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, diferente do hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono, G⁵ é independentemente um grupo hidrocarboneto substituído
- 15 de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto substituído de cerca de 4 a 15 átomos de carbono e contém um ou mais átomos de oxigênio etérico; cada ocorrência de Z^β, que forma uma estrutura de ponte entre dois átomos de silício, é [-OG⁵(OH)_{d-2}O-]_{0,5}, onde cada ocorrência de G⁵ é independentemente selecionada a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico; cada
- 20 ocorrência de Z^α, que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por -OG⁵(OH)_{d-2}O-, onde G⁵ é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbilenos de 2 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarboneto divalente de 4 a 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etérico; e, cada ocorrência dos subscritos d, m, n, o e p independentemente é um número inteiro, onde d é de 2 a 6 em uma primeira modalidade, 2 ou 3 em uma segunda modalidade e 2 em uma terceira modalidade; m é 0 a 20; n é 0 a 18; o é 0 a 20; e p é 0 a 20, com a condição que m+n+o+p seja igual a, ou maior do que, 2.
- 25