



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0720970-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0720970-3

(22) Data do Depósito: 27/12/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 10/07/2008

(51) Classificação Internacional: C07F 7/18; C08K 5/54; C08K 5/5419; C08K 5/548; C08C 19/00; C08J 3/00; C08J 3/24; C08F 8/34; B29D 30/00; B29D 30/06.

(52) Classificação CPC: C07F 7/18; C07F 7/1836; C08K 5/54; C08K 5/5419; C08K 5/548; C08C 19/00; C08J 3/00; C08J 3/24; C08F 8/34; B29D 30/00; B29D 30/06.

(30) Prioridade Unionista: US 11/617,659 de 28/12/2006.

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE PNEU CONTENDO AGENTE ACOPLADOR DO MERCAPTOSILANO BLOQUEADO, E PNEU

(73) Titular: CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH. Endereço: Vahrenwalder Str., 9 D-30165 Hannover, ALEMANHA(DE)

(72) Inventor: W. MICHAEL YORK; RICHARD W. CRUSE; CARLA RECKER; ERIC RAYMOND POHL; PRASHANT G. JOSHI.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 21/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciano

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES DE PNEU CONTENDO AGENTE ACOPLADOR DO MERCAPTOSILANO BLOQUEADO, E PNEU**".

[001] A presente invenção se refere a uma invenção que foi desenvolvida conforme um acordo de pesquisa conjunto dentro do propósito da 35 U.S.C.§103(c). O acordo de pesquisa conjunto datado de 7 de Maio de 2001 como emendado, entre a Continental AG e a General Electric Company, em nome da GE Advanced Materials, Divisão de Silicones, atualmente denominada Momentive Performance Materials Inc.

REFERÊNCIA CRUZADA PARA AS APLICAÇÕES RELACIONADAS

[002] O presente pedido reivindica prioridade para o Pedido U.S. Nº. 11/617,659 registrado em 28 de Dezembro de 2006, cujo conteúdo se encontra aqui incorporado integralmente por citação.

[003] O presente pedido está relacionado aos seguintes pedidos, registrados em 28 de Dezembro de 2006, com as descrições de cada uma das aplicações sendo aqui incorporadas integralmente a título de referência:

[004] Pedido Nº. 11/617,683, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Composições e Componentes de Pneu Contendo Polissulfetos Silanos com Núcleo Cíclico.

[005] Pedido Nº. 11/617,663, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Composições e Componentes de Pneu Contendo Polissulfetos Silanos com Núcleo.

[006] Pedido Nº. 11/617,649, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Composições e Componentes de Pneu Contendo Composições de Carga Livre de Fluidez.

[007] Pedido Nº. 11/617,678, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Composições e Componentes de Pneu Contendo Composições de Carga Livre de Fluidez.

[008] Pedido Nº. 11/648,460, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Composição de Carga Livre de Fluidez e Composição de Borracha Contendo o Mesmo.

[009] Pedido Nº. 11/647,903, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Composição de Carga Livre de Fluidez e Composição de Borracha Contendo o Mesmo.

[0010] Pedido Nº. 11/647,780, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Agentes Acopladores do Mercaptosilano Bloqueado, Processo de Fabricação e Usos na Borracha.

[0011] Pedido Nº. 11/648,287, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Polissulfetos Silano com Núcleo, Sua Preparação e Uso em Composições de Elastômero Preenchido.

[0012] Pedido Nº. 11/647,901, registrado em 28 de Dezembro de 2006, denominado Polissulfetos Silano com Núcleo Cíclico, Sua Preparação e Uso em Composições de Elastômero Preenchido.

1. Campo da Invenção

[0013] A presente invenção se refere a agentes acopladores de silano contendo enxofre para uso em composições de pneu, úteis para componentes de pneu contendo múltiplos grupos mercapto bloqueados que se encontram latentes, isto é, eles estão em um estado de reduzida atividade até o momento em que se acha útil ativá-los. A invenção também se relaciona a composições e componentes de pneu contendo tais agentes acopladores silano e a fabricação de elastômeros, borrachas e cargas inorgânicos preenchidos com mineral, abrangendo estes agentes acopladores de silano, assim como a fabricação destes silanos.

2. Antecedentes da Invenção

[0014] Os seguintes agentes acopladores contendo enxofre nos elastômeros preenchidos com mineral envolvem silanos contendo um ou mais dos seguintes tipos de ligação química conhecidos na técnica:

[0015] S-H (mercapto), S-S (dissulfeto ou polissulfeto), C=S (tio-carbonila) ou C(=O)S (tioéster). Mercaptosilanos apresentam alta reatividade química com polímeros orgânicos utilizados em elastômeros preenchidos com mineral e que, portanto afetam o acoplamento em cargas substancialmente reduzidas. No entanto, estas ligações químicas entre o agente acoplador e o polímero orgânico são mais fracas do que ligações carbono-carbono do polímero orgânico. Sob condições de uso de alto estresse e/ou alta frequência, estas ligações químicas são suscetíveis à quebra e, assim sendo, à perda do acoplamento entre o polímero orgânico e o agente acoplador. A perda do acoplamento pode contribuir para o desgaste e degradação de outras propriedades físicas elastoméricas. A alta reatividade química de agentes acopladores mercaptosilanos com polímeros orgânicos também leva a inaceitáveis e elevados níveis de viscosidade durante o processamento e cura prematura (fixação). A sua inaceitabilidade é agravada pelo odor. Como resultado, há o uso de outros agentes menos reativos como os agentes acopladores que contem grupos funcionais S-S (dissulfeto e polissulfeto), C=S (tiocarbonila) ou C(=O)S (tioéster). Como estes agentes acopladores silano são menos reativos aos polímeros orgânicos, eles requerem maiores níveis de uso e geralmente não atingem o mesmo nível de ligação. Similar aos agentes acopladores mercaptosilanos, os silanos que contem enxofre são ligados ao polímero orgânico através de uma ligação C-S.

[0016] São conhecidos aciltioalquila silanos, como $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_{1-3}\text{Si}(\text{OR})_3$ (M.G. Voronkov *et al.* em *Jnst. Org. Khim.*, Irkutsk, Rússia) e $\text{HOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Patente U.S. Nº.3,922,436 para R. Bell *et al.*). Takeshita e Sugawara descrevem na patente japonesa JP 63270751 A2, o uso de compostos representados pela fórmula geral $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ nas composições de banda de rodagem do pneu; no entanto, estes com-

postos são indesejáveis uma vez que a insaturação α,β no grupo carbonilado tioéster apresenta um potencial indesejável para polimerizar durante o processo de composição e armazenamento. As descrições de cada um desses documentos estão aqui incorporadas integralmente por citação.

[0017] Yves Bomal e Olivier Durel na Patente australiana AU-A-10082/97, que está aqui incorporada integralmente por referência, descreve o uso na borracha de silanos de estrutura representada por $R^1_nX_{3-n}Si-(Alk)_m(Ar)_p-S(C=O)-R$ (Fórmula 1P), onde R^1 é fenila ou alquila; X é halogênio, alcóxi, cicloalcóxi, acilóxi ou OH; Alk é alquila; Ar é arila; R é alquila, alquenila ou arila; n é de 0 a 2; e m e p são de 0 ou 1 cada, sem ambos serem zero. Além disso, é sabido que composições de estruturas da Fórmula (1P) devem ser usadas em combinação com siloxanos funcionalizados. A técnica anterior não descreve ou sugere o uso de compostos da Fórmula (1P) como agentes acopladores latentes de mercaptosilano, nem descreve ou sugere o uso destes componentes de modo que eles proporcionem as vantagens de serem utilizados como uma fonte de mercaptosilano latente. Além disso, essas patentes não descrevem agentes acopladores que possuem múltiplos grupos tioéster na configuração estereoquímica apropriada para múltiplas ligações substitutas do polímero orgânico.

[0018] As patentes U.S. N°s 6.608.125; 6.683.135; 6.204.39; 6.127.468; 6.777.569; 6.528.673 e 6.649.684, publicação patente U.S. N°s. US20050009955A1, 20040220307A1, 2003020900A1, 20030130388A1 e os pedidos N°s. 11/105916 e 10/128804 e o pedido de patente européia EP1270657A1, que estão aqui incorporados integralmente por citação, descrevem o uso de mercaptosilanos bloqueados com estrutura representada por $[(RO(=O))_p-(G)_j]_k-Y-S]_r-G-(SiX_3)_s$, onde Y é um grupo polivalente de bloqueio $(Q)_zA(=E)$ e r é um número inteiro de 1 a 3 nos compostos de borracha, em “masterbatches” de

borracha e como um tratamento de superfície para cargas minerais e na fabricação do silano. Embora estas patentes e os pedidos de patente descrevam estruturas que possuem mais de um grupo mercapto bloqueado, isto é, $r = 2$ ou 3 , eles não ensinam ou descrevem as configurações estereoquímicas específicas da estrutura G polivalente entre o átomo de silício e o grupo organo-funcional necessário para obter ligações múltiplas eficientes entre o agente acoplador e o polímero orgânico desta invenção.

[0019] As patentes U.S. N^os. 4,519,430 para Ahmad *et al.* e 4,184,998 para Shippy *et al.*, que estão aqui incorporadas integralmente por citação, descrevem o bloqueio de um mercaptosilano com um isocianato para formar um sólido que é adicionado a uma composição de pneu, cujo mercaptano reage no pneu durante o aquecimento, o que poderia ocorrer a qualquer momento durante o processamento, por se tratar de um mecanismo térmico. A finalidade desse silano é evitar o cheiro de enxofre do mercaptosilano e portanto, não melhora o processamento do pneu. Além disso, o isocianato utilizado apresenta questões de toxicidade quando utilizado para fazer o silano e quando liberado durante o processamento da borracha.

[0020] A Patente U.S. N^o. 3.957.718 para Porchet *et al.*, cuja descrição está incorporada aqui integralmente por citação, descreve composições contendo sílica, fenoplastos ou aminoplastos e silanos, como xantatos, tioxantitatos e ditiocarbamatos; no entanto, a técnica anterior não descreve ou sugere o uso destes silanos como agentes acopladores de mercaptosilano latente, nem sugere ou descreve a vantagem de usá-los como fonte de mercaptosilano latente.

[0021] As Patentes U.S. N^os. 6.359.046; 5.663.226; 5.780.531; 5.827.912; 5.977.225; 4.709.065; 6.759.545 e WO 2004000930A1, cujas descrições estão aqui incorporadas integralmente por citação, descrevem uma classe de agentes acopladores de polissulfeto silano que

contem mais de um grupo funcional de S-S (dissulfeto ou polissulfeto) por molécula. No entanto, as ligações múltiplas S-S são obtidas pela separação dos grupos funcionais com um radical orgânico de hidrocarboneto. Em uso, estes grupos S-S se decompõem para formar radicais de enxofre que se acoplam ao polímero, porém geram espécies que contem apenas um grupo reativo de enxofre por átomo de silício. Ditirich, *et al.* nas Patentes U.S. N°s. 5,110,969 e 6,268,421 e Weller, *et al.*, que estão aqui incorporadas integralmente por citação, superaram esta característica. Eles descrevem estruturas que contem mais de um grupo funcional com enxofre diretamente ligado ao átomo de silício através de um radical cíclico de hidrocarboneto. Os múltiplos grupos S-S foram ligados a átomos de carbono adjacentes e os átomos de silício foram ligados diretamente aos anéis através da hidrossilação do alcóxissilano a um vinila contendo hidrocarbonetos cíclicos. No entanto, estes compostos contem anéis de S-S e átomos de carbono ou são materiais poliméricos, onde os radicais de hidrocarboneto contendo silício são conectados através de grupos S-S. Estes agentes acopladores cíclicos ou poliméricos foram reproduzidos com menor reatividade aos polímeros orgânicos por conterem grupos S-S ligados diretamente a carbonos secundários. A ligação estérica do grupo contendo S-S a átomos de carbono secundário impede a reação dos grupos S-S e inibe reações com os polímeros orgânicos.

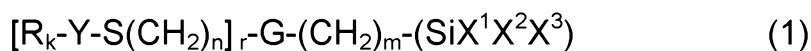
[0022] Deste modo, existe uma necessidade para agentes acopladores latentes que apresentem baixa reatividade para interferir no processamento de elastômeros ou borrachas preenchidas de mineral sem provocar fixação e, que possam ser ativados no tempo desejado para formar múltiplas ligações com o polímero orgânico. Estas múltiplas ligações fornecem ligação suficiente para que a perda na ligação entre a borracha e o agente acoplador seja minimizada durante condições de elevado estresse ou uso frequente, como é experimentado por

pneus, sem exibir as desvantagens que foram aqui descritas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0023] A presente invenção se refere a composição, fabricação e uso de derivados de mercaptosilano bloqueado, especialmente para uso em composições de pneu, no qual mais de um grupo mercapto está diretamente ligado ao átomo de silício através de ligações carbono-carbono e no qual o grupo mercapto está bloqueado (“mercaptosilanos bloqueados”), seja, o átomo hidrogênio do mercapto é substituído por outro grupo (aqui referido como “grupo bloqueador”). Especificamente, os silanos da presente invenção são mercaptosilanos bloqueados, no qual o grupo de bloqueio contém um heteroátomo insaturado ou carbono quimicamente ligado diretamente ao enxofre por uma única ligação. É ensinado o uso destes silanos na fabricação de borrachas preenchidas com inorgânicos, como pneus ou componentes de pneu, onde os silanos são desbloqueados pelo uso de um agente de desbloqueio durante o processo de fabricação. Também é ensinado o uso destes silanos na preparação de “masterbatches” e cargas tratados e na fabricação de tais silanos.

[0024] Mais particularmente, a presente invenção está direcionada a composições de mercaptosilano bloqueado compreendendo pelo menos um componente apresentando a estrutura química da fórmula (1):



em que

cada ocorrência de Y é uma espécie polivalente $(Q)_zA(=E)$, preferivelmente selecionada de

$-C(=NR^1)-$; $-SC(=NR^1)-$; $-SC(=O)-$; $(-NR^1)C(=O)-$; $(-NR^1)C(=S)-$; $-OC(=O)-$; $-OC(=S)-$; $-C(=O)-$; $-SC(=S)-$; $-C(=S)-$; $-S(=O)-$; $-S(=O)_2-$; $-OS(=O)_2-$; $(-NR)S(=O)_2-$; $-SS(=O)-$; $-OS(=O)-$; $(-NR^1)S(=O)-$; $-SS(=O)_2-$; $(-S)_2P(=O)-$; $(-S)P(=O)-$; $-P(=O)(-)_2$; $(-S)_2P(=S)-$; $(-S)P(=S)-$

; $-P(=S)(-)_2$: $(-NR^1)_2P(=O)-$; $(-NR)(-S)P(=O)-$; $(-O)(-NR^1)P(=O)-$; $(-O)(-S)P(=O)-$; $(-O)_2P(=O)-$; $-(-O)P(=O)-$; $-(-NR^1)P(=O)-$; $(-NR^1)_2P(=S)-$; $(-NR^1)(-S)P(=S)-$; $(-O)(-NR^1)P(=S)-$; $(-O)(-S)P(=S)-$; $(-O)_2P(=S)-$; $-(-O)P(=S)-$; e $-(-NR^1)P(=S)-$;

em que cada átomo (A) ligado ao heteroátomo insaturado (E) está ligado ao enxofre que, por sua vez está ligado, através de um grupo $-(CH_2)_nG(CH_2)_m-$ ao átomo de silício;

cada ocorrência de R é escolhida independentemente selecionada de grupos contendo hidrogênio de cadeia linear ou cíclica ou de grupos alquenila, alquila ramificada, grupos arila e grupos aralquila, com cada R contendo até cerca de 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de R^1 é independentemente selecionada de grupos contendo hidrogênio, alquila, alquenila, arila ou aralquila com cada R^1 contendo até cerca de 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um grupo hidrocarboneto trivalente ou polivalente de 3 a 30 átomos de carbonos derivados por substituição de alcano, alqueno ou aralcano ou grupo heterocarbono trivalente ou polivalente de 2 a 29 átomos de carbono com a condição que G tenha uma estrutura cíclica (em anel);

cada ocorrência de X^1 está independentemente selecionada de grupos hidrolisáveis, $-Cl$, $-Br$, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1_2C=NO-$, R^1_2NO- ou R_2N- , em que cada R^1 está apresentado como acima;

cada ocorrência de X^2 e X^3 está independentemente selecionada de R^1 e X^1 como definido acima;

cada ocorrência de Q está independentemente selecionada de oxigênio, enxofre ou $(-NR-)$;

cada ocorrência de A está independentemente selecionada de carbono, enxofre, fósforo ou sulfonila;

cada ocorrência de E está independentemente selecionada de oxigênio, enxofre ou NR^1 ;

k é de 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r é de 2 a 4; z é de 0 a 2; com a condição que se A é um fósforo, então k é 2.

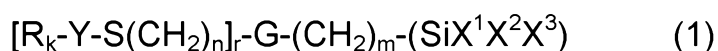
[0025] Em outra modalidade, a presente invenção está direcionada a um processo para a preparação de mercaptosilanos bloqueados compreendendo a reação de um tioácido com um hidrocarboneto siliado contendo r terminal com ligações duplas carbono-carbono.

[0026] Em outra modalidade, a presente invenção está direcionada a um processo para a preparação do mercaptosilano bloqueado compreendendo a reação de um sal de um tioácido com um silano contendo grupos r haloalquila, onde o halogênio está ligado a um átomo principal de carbono.

[0027] Em ainda outra modalidade, a presente invenção está direcionada a compostos de elastômeros ou borracha preenchidos compreendendo os mercaptosilanos bloqueados da presente invenção.

[0028] Em outra modalidade, a presente invenção está direcionada a um carga tratado no qual a carga tratado compreende o mercaptosilano da presente invenção.

[0029] A presente invenção também fornece uma composição de pneu formada pela combinação de pelo menos: um composto da fórmula 1:



em que cada ocorrência de Y é uma espécie polivalente $(Q)_zA(=E)$, e em que

o átomo (A) ligado ao heteroátomo insaturado (E) está ligado ao enxofre que, por sua vez está ligado por meio de um grupo $-(CH_2)_nG(CH_2)_m-$ ao átomo de silício;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada de grupos contendo grupos de hidrogênio de cadeia linear, cíclica ou grupos ramificados alquila, alquenila, grupos arila e grupos aralquila, com cada R contendo até 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um grupo hidrocarboneto trivalente ou polivalente de 3 a 30 átomos de carbono derivados pela substituição do alcano, alqueno ou aralcano ou um grupo heterocarbono trivalente ou polivalente de 2 a 29 átomos de carbono com a condição de que G contenha uma estrutura cíclica (em anel);

cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada de qualquer grupo hidrolisável de -Cl, -Br, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1_2C=NO-$, R^1_2NO- ou R_2N- , em que cada R^1 é independentemente selecionado de grupos hidrogênio, alquila, alquenila, arila ou aralquila com cada R^1 contendo até cerca de 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada dos membros listados para R^1 e X^1 ;

cada ocorrência de Q é independentemente selecionada de oxigênio, enxofre e (-NR-);

cada ocorrência de A é independentemente selecionada do carbono, enxofre, fósforo e sulfonila;

cada ocorrência de E é independentemente selecionada do oxigênio, enxofre e NR^1 ; e

k é de 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r é de 2 a 4; z é de 0 a 2; com a condição de que se A é fósforo, então k é 2;

pelo menos uma borracha vulcanizável selecionada seja proveniente de borrachas naturais, borrachas de poli-isopreno sintéticas, borrachas de poli-isobutileno, borrachas de polibutadieno, qualquer borracha de estireno-butadieno (SBR); e

uma carga ativa incluindo pelo menos uma das carga ativas selecionados de negro-de-fumo, sílicas, cargas à base de silício e óxidos metálicos presentes em uma quantidade combinada de pelo menos 35 partes por peso, para cada 100 partes por peso de borracha vulcanizável total, da qual pelo menos 10 partes por peso sejam de

negro-de-fumo, sílica ou combinação das mesmas; e

em que a composição do pneu seja formulada a ser vulcanizável para formar um composto de componente de pneu apresentando uma Dureza Shore A não menor que 40 e não maior que 95 e uma temperatura de transição vítrea T_g ($E''_{\max}$) não menor que -80°C e não maior que 0°C .

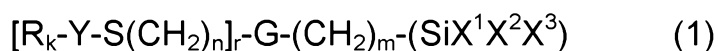
[0030] A presente invenção está também direcionada a pneus com pelo menos um de seus componentes compreendendo composições curadas de pneu obtidas de composições de borracha de acordo com a presente invenção.

[0031] A presente invenção também se refere a componentes de pneu, curados ou não, incluindo, porém não se limitando a banda de rodagem, incluindo qualquer componente do pneu produzido a partir de qualquer composição que inclua pelo menos um silano.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Estruturas do Silano

[0032] Os mercaptosilanos bloqueados da presente invenção podem ser representados pela fórmula (1):



em que

cada ocorrência de Y é uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A(=E)}$, de preferência selecionada de:

$-\text{C(=NR}^1\text{)}-$; $-\text{SC(=NR}^1\text{)}-$; $-\text{SC(=O)}-$; $(-\text{NR}^1)\text{C(=O)}-$; $(-\text{NR}^1)\text{C(=S)}-$; $-\text{OC(=O)}-$; $-\text{OC(=S)}-$; $-\text{C(=O)}-$; $-\text{SC(=S)}-$; $-\text{C(=S)}-$; $-\text{S(=O)}-$; $-\text{S(=O)}_2-$; $-\text{OS(=O)}_2-$; $(-\text{NR})\text{S(=O)}_2-$; $-\text{SS(=O)}-$; $-\text{OS(=O)}-$; $(-\text{NR}^1)\text{S(=O)}-$; $-\text{SS(=O)}_2-$; $(-\text{S})_2\text{P(=O)}-$; $(-\text{S})\text{P(=O)}-$; $-\text{P(=O)}(-)_2$; $(-\text{S})_2\text{P(=S)}-$; $(-\text{S})\text{P(=S)}-$; $-\text{P(=S)}(-)_2$; $(-\text{NR}^1)_2\text{P(=O)}-$; $(-\text{NR})(-\text{S})\text{P(=O)}-$; $(-\text{O})(-\text{NR}^1)\text{P(=O)}-$; $(-\text{O})(-\text{S})\text{P(=O)}-$; $(-\text{O})_2\text{P(=O)}-$; $(-\text{O})\text{P(=O)}-$; $(-\text{NR}^1)\text{P(=O)}-$; $(-\text{NR}^1)_2\text{P(=S)}-$; $(-\text{NR}^1)(-\text{S})\text{P(=S)}-$; $(-\text{O})(-\text{NR}^1)\text{P(=S)}-$; $(-\text{O})(-\text{S})\text{P(=S)}-$; $(-\text{O})_2\text{P(=S)}-$; $(-\text{O})\text{P(=S)}-$; e $(-\text{NR}^1)\text{P(=S)}-$;

em que cada átomo (A) ligado ao heteroátomo insaturado (E) está ligado ao enxofre que, por sua vez está ligado, por meio de um grupo $-(CH_2)_nG(CH_2)_m-$ ao átomo de silicone;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada de grupos contendo hidrogênio de cadeia linear, cíclica ou grupos alquila e alquenila ramificados, grupos arila e grupos aralquila, com cada R contendo de 1 a 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de R^1 é independentemente selecionada de grupos hidrogênio, alquila, alquenila, arila ou aralquila com cada R^1 contendo de 1 a 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G é independentemente selecionada do grupo hidrocarboneto trivalente ou polivalente de 3 a 30 átomos de carbono derivados pela substituição do alcano, alqueno ou aralcano ou grupo heterocarboneto trivalente ou polivalente de 2 a 29 átomos de carbono com a condição de que G apresente uma estrutura cíclica (em anel);

cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada de qualquer um dos grupos hidrolisáveis $-Cl$, $-Br$, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1_2C=NO-$, R^1_2NO- ou R^1_2N- , em que cada R^1 está como descrito acima;

cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada de R^1 e X^1 como definido acima;

cada ocorrência de Q é independentemente selecionada de oxigênio, enxofre ou $(-NR-)$;

cada ocorrência de A é independentemente selecionada de carbono, enxofre, fósforo ou sulfonila;

cada ocorrência de E é independentemente selecionada de oxigênio, enxofre ou NR^1 ; e

k é de 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r é de 2 a 4; z é de 0 a 2; com a condição de que se A é fósforo, então k é 2.

[0033] O termo, "heterocarboneto", conforme aqui utilizado, se re-

fere a qualquer estrutura de hidrocarboneto no qual o esqueleto da ligação carbono-carbono é interrompido pela ligação a heteroátomos, como os átomos de nitrogênio, enxofre, fósforo e/ou oxigênio, ou no qual a ligação carbono-carbono no esqueleto é interrompida pela ligação a grupos de átomos contendo nitrogênio e/ou oxigênio, como o cianurato (C_3N_3). Os grupos heterocarbonetos também se referem a qualquer hidrocarboneto, no qual um hidrogênio ou dois ou mais hidrogênios ligados ao carbono são substituídos por um átomo de oxigênio ou nitrogênio, como um amino ($-NH_2$) e oxo ($=O$) primários. Portanto, G inclui, porém não se limita a um hidrocarboneto ramificado, de cadeia linear contendo pelo menos uma estrutura em anel, cíclico e/ou hidrocarbonetos policíclicos alifáticos, opcionalmente contendo funcionalidade éter através de átomos de oxigênio, cada um dos quais ligado a dois átomos distintos de carbono, com funcionalidade amino terciária via átomos de nitrogênio, cada um dos quais ligado a três átomos distintos de carbono e/ou grupos cianurato (C_3N_3); hidrocarbonetos aromáticos e arenos derivados da substituição dos aromáticos acima mencionados por cadeia ramificada ou linear de grupos alquila, alquenila, alquinila arila e/ou aralquila.

[0034] Conforme aqui utilizado, "alquila" inclui grupos alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica; "alquenila" inclui qualquer grupo alquenila de cadeia linear, ramificada ou cíclica contendo uma ou mais ligações duplas carbono-carbono, onde o ponto de substituição pode ser em uma dupla ligação carbono-carbono ou em algum lugar no grupo; e "alquinila" inclui qualquer grupo alquinila de cadeia linear, ramificada ou cíclica contendo uma ou mais ligações triplas carbono-carbono e opcionalmente também uma ou mais ligações duplas carbono-carbono, onde o ponto de substituição pode estar na ligação tripla carbono-carbono, uma ligação dupla carbono-carbono ou em qualquer lugar no grupo. Os exemplos específicos de alquilas incluem me-

tila, etila, propila, isobutil. Exemplos específicos de alquenilas incluem vinila, propenila, alila, metalila, etilidenila norbornano, etilideno norbornila, etilidenila norbornano e etilideno norbornenil. Exemplos específicos de alquinilas incluem acetilenila, propargila e metilacetilenila.

[0035] Conforme aqui utilizado, "arila" inclui qualquer hidrocarboneto aromático no qual um átomo de hidrogênio foi removido; "aralquila" inclui qualquer um dos grupos alquila acima mencionados, no qual um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos pelo mesmo número semelhante e/ou diferente de substituintes arila (como aqui definido); e "arenila" inclui qualquer um dos grupos arila acima mencionados, no qual um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos pelo mesmo número semelhante e/ou diferente de substituintes alquila (como aqui definido). Exemplos específicos de arila incluem fenila e naftalenila. Exemplos específicos de aralquilas incluem benzila e fenetila. Exemplos específicos de arenilas incluem tolila e xilila.

[0036] Conforme aqui utilizado, "alquila cíclica", "alquenila cíclica" e alquinila cíclica também incluem estruturas bicíclicas, tricíclicas e cíclicas mais elevadas, assim como as estruturas cíclicas acima mencionadas logo adiante substituídas por grupos alquila, alquenila e/ou alquinila. Exemplos representativos incluem norboraila, norbornenila, etilnorbornila, etilnorbornenila, etilciclo-hexila, etilciclohexenila, ciclohexilciclohexila e ciclododecatrienil.

[0037] Exemplos representativos dos grupos funcionais (-YS-) presentes nos silanos da presente invenção incluem éster de tiocarboxilato, -C(=O)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiocarboxilato silano"); ditiocarboxilato, -C(=S)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de ditiocarboxilato silano"); éster de tiocarbonato, -OC(=O)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiocarbonato silano"); éster de ditiocarbonato, -SC(=O)S- e -OC(=S)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de

ditiocarbonato silano"); éster de tritiocarbonato, -SC(=S)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tritiocarbonato silano"); éster de ditiocarbamato, (-N-)C(=S)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de ditiocarbamato silano"); éster de tiosulfonato, $\text{-S(=O)}_2\text{S-}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiosulfonato silano"); éster de tiosulfato, $\text{-OS(=O)}_2\text{S-}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiosulfato silano"); éster de tiosulfamato, $\text{(-N-)S(=O)}_2\text{S-}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiosulfamato silano"); éster de tiosulfinato, -S(=O)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiosulfinato silano"); éster de tiosulfito, -OS(=O)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiosulfito silano"); éster de tiosulfimato, (-N-)S(=O)S- (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiosulfimato silano"); éster de tiofosfato, $\text{P(=O)(O-)}_2\text{(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiofosfato silano"); éster de ditiofosfato, P(=O)(O-)(S-)_2 ou $\text{P(=S)(O-)}_2\text{(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de ditiofosfato silano"); éster de tritiofosfato, P(=O)(S-)_3 ou P(=S)(O-)(S-)_2 (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tritiofosfato silano"); éster de tetratiofosfato P(=S)(S-)_3 (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tetratiofosfato silano"); éster de tiofosfamato, -P(=O)(-N-)(S-) (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiofosfamato silano"); éster de ditiofosfamato, -P(=S)(-N-)(S-) (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de ditiofosfamato silano"); éster de tiofosforamidato, $\text{(-N-)P(=O)(O-)(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de tiofosforamidato silano"); éster de ditiofosforamidato, (-N-)P(=O)(S-)_2 ou $\text{(-N-)P(=S)(O-)(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster de ditiofosforamidato silano"); éster de tritiofosforamidato, (-N-)P(=S)(S-)_2 (qualquer silano com este grupo funcional é um "éster tritiofosforamidato silano").

[0038] Exemplos representativos de X^1 incluem metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, fenóxi, benzilóxi, hidróxi, cloro e acetóxi. Exemplos representativos de X^2 e X^3 incluem os exemplos representativos listados acima para X^1 assim como metila, etila, propila, isopropila, sec-butila, fenila, vinila, ciclo-hexila e as alquilas de maior cadeia linear, como butila, hexila, octila, laurila e octadecil.

[0039] Exemplos representativos de G trissubstituído incluem qualquer uma das estruturas deriváveis de vinilnorboreneno e vinilciclohexeno, como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-norborenil=}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-norborenil=}$, $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{-norborenil-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-ciclo-hexil=}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-ciclo-hexil=}$ e $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{-ciclo-hexil-}$; qualquer uma das estruturas deriváveis do limoneno, como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_8\text{=})\text{CH}_3]$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_8\text{=})\text{CH}_3]$ e $-\text{CH}_2(\text{C-})(\text{CH}_3)[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_9\text{-})\text{CH}_3]$, onde a notação C_6H_9 denota isômeros do anel ciclo-hexano trissubstituído desprovido de substituto na posição 2 e onde C_6H_8 denota o anel ciclo-hexeno 1,4 dissustituído; qualquer uma das estruturas contendo vinila deriváveis do trivinilciclohexano, como $-\text{CH}_2(\text{CH-})$ (vinil C_6H_9) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ e $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$; qualquer uma das estruturas deriváveis do trivinilciclohexano, como $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}]_2$ e $\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}]_3$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel ciclo-hexano trissubstituído; qualquer estrutura derivável pela trissustituição do ciclopentano, tetra-hidrociclopentadieno, ciclo-hexano, ciclodecano, ciclododecano, qualquer um dos ciclododecenos, qualquer um dos ciclododecadienos, ciclo-heptano, qualquer um dos ciclo-heptenos e qualquer um dos ciclo-heptadienos; cianurato trissubstituído, piperazina, ciclo-hexanona e ciclo-hexenona; e qualquer estrutura derivável por benzeno trissubstituído, tolueno, xileno, mesitileno e naftaleno.

[0040] Exemplos representativos do G tetrassubstituído incluem qualquer uma das estruturas deriváveis do vinilnorboreneno ou vinilci-

ciclo-hexeno, como $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{-norbornil=}$ e $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{-ciclo-hexil=}$; qualquer uma das estruturas deriváveis do limoneno, como $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_8=)\text{CH}_3]$, onde a notação C_6H_8 denota o anel ciclo-hexeno 1,4 dissustituído; qualquer uma das estruturas contendo vinila deriváveis do trivinilciclo-hexano, como $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{vinilC}_6\text{H}_9)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel ciclo-hexano trissustituído; qualquer uma das estruturas deriváveis do trivinilciclo-hexano, como $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-]_2$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2-]_2$ e $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2-]$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel ciclo-hexano trissustituído; e qualquer estrutura derivável pela tetrassustituição do ciclopentano, tetra-hidrociclopentadieno, ciclo-hexano, ciclodecano, ciclododecano, qualquer um dos ciclododecenos, qualquer um dos ciclododecadienos, ciclo-heptano, qualquer um dos ciclo-heptenos e qualquer um dos ciclo-heptadienos; e qualquer estrutura derivável pela tetrassustituição do benzeno, tolueno, xileno, mesitileno e naftaleno.

[0041] Exemplos representativos do G pentassustituído incluem qualquer uma das estruturas deriváveis de trivinilciclo-hexano, como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$ e $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_3$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel ciclo-hexano trissustituído; e qualquer estrutura derivável pela pentassustituição ou hexassustituição do ciclododecano.

[0042] Exemplos representativos de R incluem hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butil-hexila, 2-etil-hexila, octila, dodecila, octadecila, ciclo-hexila, fenila, benzila, fenetila, metalila e alil.

[0043] Em outra modalidade da presente invenção representada pela fórmula (1), em que cada ocorrência de Y é uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A}(=\text{E})$, cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do oxigênio, enxofre ou NR^1 e A é carbono e E é selecionado independentemente do oxigênio, enxofre ou NR^1 . Exemplos representa-

tivos são selecionados de, porém não se limitam ao grupo -C(=NR)- ; -SC(=NR)- ; $\text{-NR}^1\text{C(=NR}^1\text{)-}$; -C(=O)- ; -SC(=O)- ; -OC(=O)- ; $\text{-NR}^1\text{C(=O)-}$; e -C(=S)- ; $\text{-NR}^1\text{C(=S)-}$; -SC(=S)- .

[0044] Em outra modalidade da presente invenção representada pela fórmula (1) Y é -C(=O)- .

[0045] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de m é 2 a 4 e n é 1 a 4.

[0046] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de m é 2 a 4 e n é 2 a 4.

[0047] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de m é 2 e n é 2.

[0048] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de G é um hidrocarboneto substituído contendo pelo menos um anel de 1 a 18 átomos de carbono.

[0049] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de G é selecionada do ciclopentano substituído, ciclo-hexano, ciclo-heptano, ciclo-octano, ciclododecano e benzeno.

[0050] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de R é um grupo alquila de cadeia linear de 1 a 8 átomos de carbono.

[0051] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de R é selecionada do hidrogênio, metila, etila e propila.

[0052] Em ainda outra modalidade da presente invenção, a soma de átomos de carbono dentro dos grupos R dentro da molécula é de 2 a 16, mais preferivelmente de 6 a 14. Esta quantidade de carbono no grupo R facilita a dispersão de carga inorgânico dentro dos polímeros orgânicos e pode afetar a taxa de cura, melhorando assim o balanço de propriedades na borracha curada preenchida.

[0053] Em outra modalidade da presente invenção, cada ocorrência de G é selecionada de um grupo consistindo em um ciclo-hexano

ou benzeno trissubstituído, R é um grupo de cadeia linear de 1 a 8 átomos de carbono, r = 2 e m = 1 ou 2 e n = 1 ou 2.

[0054] Exemplos representativos de silanos da presente invenção incluem, porém não se limitam a qualquer isômero de 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil) benzeno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-hexil) benzeno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-heptil) benzeno, 1-(2-tripropoxisililmetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil) benzeno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxo-pentil) benzeno, 1-(2-dietoximetilsililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)benzeno, 4-(2-dimetilethoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)benzeno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxo-pentil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(2-tia-3-oxo-pentil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(2-tia-3-oxo-pentil)ciclo-hexano, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano, 4-(2-dimetiletoxosililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclo-hexano, 4-(2-dimetiletoxosililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-5-aza-5-metildodecil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3,5-ditia-4-oxododecil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)mesitileno e 6-(2-trietoxisililpropil)-2,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexanona e misturas

das mesmas.

[0055] O termo "borracha" inclui elastômeros naturais ou sintéticos, incluindo borrachas de poli-isopreno, borrachas de polibutadieno e borrachas de estireno butadieno.

[0056] Em outra modalidade, há a possibilidade de utilizar misturas de vários mercaptosilanos bloqueados, incluindo aqueles onde os métodos sintéticos resultam em uma distribuição de vários silanos ou onde as misturas de mercaptosilanos bloqueados são utilizadas para suas várias funções de bloqueio ou de partida. Além disso, é entendido que os hidrolisatos parciais destes mercaptosilanos bloqueados (isto é, mercaptosiloxanos bloqueados) podem também ser compreendidos por mercaptosilanos aqui bloqueados, no qual estes hidrolisatos parciais serão um produto secundário da maioria dos métodos de fabricação do mercaptosilano bloqueado ou podem ocorrer durante o armazenamento do mercaptosilano bloqueado, especialmente em condições úmidas.

[0057] Em ainda outra modalidade, o silano, quando líquido, pode ser carregado em um veículo, como um polímero poroso, negro-de-fumo, carga silicioso ou sílica, a fim de que esteja na forma sólida para uso na borracha ou composição da borracha ou composição do pneu. O silano pode reagir com os grupos de superfície da carga silicioso ou sílica, especialmente se o silano e a mistura de carga forem aquecidas em temperaturas em torno de 50 a 150 graus Celsius em pressões atmosféricas ou reduzidas.

Fabricação dos Silanos

[0058] Uma modalidade da presente invenção inclui métodos para o preparo de mercaptosilanos bloqueados que podem envolver a incorporação direta do grupo tioéster em um silano, pela adição do tioácido através de uma ligação dupla carbono-carbono. A reação consiste na adição de radical livre de um tioácido através de uma ligação dupla

carbono-carbono de um silano alqueno-funcional, catalisado por luz UV, calor ou um iniciador apropriado de radical livre onde, se o tioácido for um ácido tiocarboxílico, os dois reagentes serão trazidos em contato um com o outro, de modo a garantir que qualquer reagente que seja adicionado ao outro reaja substancialmente antes da adição prosseguir. A reação pode ser conduzida pelo calor ou refluxo de uma mistura do silano alqueno-funcional e tioácido. Aspectos já descritos anteriormente na Patente U.S. Nº. 3,692,812 e por G.A. Gornowicz *et al.*, em J. Org. Chem. (1968), 33(7), 2918-24 estão aqui incorporados integralmente a título de referência. A reação não-catalisada pode ocorrer em temperaturas abaixo de 105°C, porém freqüentemente falham. A probabilidade de sucesso aumenta com a temperatura e se torna elevada quando a temperatura ultrapassa 160°C. A reação pode se tornar confiável e é trazida geralmente para a conclusão, utilizando a radiação UV ou um catalisador. Com um catalisador, a reação pode ocorrer em temperaturas abaixo de 90°C. Catalisadores apropriados são iniciadores de radicais livres, por exemplo, ar, peróxidos, de preferência peróxidos orgânicos e compostos azo. Exemplos de iniciadores de peróxido incluem perácidos, como ácidos perbenzóicos e peracéticos; ésteres de perácidos; hidroperóxidos, como terc-butila hidroperóxido; peróxidos, como di-terc-butila peróxido; e peróxi-acetilas e cetais, como 1,1-bis(terc-butilperóxi)ciclo-hexano ou qualquer outro peróxido. Exemplos de iniciadores azo incluem azobisisobutironitrila (AIBN), 1, 1-azobis(ciclo-hexanocarbonitrila) (VAZO, produto da DuPont) e azo-terc-butano. A reação pode ocorrer pelo aquecimento de uma mistura com silano alqueno-funcional e o tioácido com o catalisador. É preferível que a reação geral ocorra em uma base equimolar ou perto de equimolar a fim de obter conversões mais elevadas. A reação é suficientemente exotérmica, o que tende a levar a um rápido aumento de temperatura para refluxo, seguido por um refluxo vigoroso

enquanto a reação se inicia e continua rapidamente. Esta reação vigorosa pode levar a fervuras perigosas em quantidades maiores. Reações colaterais, contaminação e perda em produção podem resultar também das reações não-controladas. A reação pode ser controlada efetivamente pela adição de quantidades parciais de um reagente à mistura de reação, ou seja, iniciando a reação com o catalisador, o que permite que a reação caminhe para a sua conclusão e, então adicionar o restante do reagente, em adição única ou em adições múltiplas. As concentrações iniciais, a taxa de adição e o número de adições subsequentes do reagente deficiente dependem do tipo e quantidade do catalisador utilizado, da escala da reação, da natureza dos materiais de partida e da habilidade da aparelhagem para absorver e dissipar o calor. Uma segunda maneira de controle da reação envolveria a adição contínua de um reagente ao outro com adição concomitante e contínua do catalisador. Se a adição contínua ou sequencial for utilizada, o catalisador pode ser adicionado sozinho e/ou pré-misturado com um ou ambos os reagentes ou combinações das mesmas. Dois métodos são preferíveis para reações envolvendo tioácido, como o ácido tiocarboxílico, e silanos alqueno-funcionais contendo ligações duplas terminais carbono-carbono. A primeira envolve inicialmente trazer o silano alqueno-funcional a uma temperatura de 160°C a 180°C, ou para refluxo, a temperatura que for mais baixa. A primeira porção de tioácido é adicionada a uma taxa que mantenha um refluxo vigoroso, porém controlado. Para silanos alqueno-funcionais com pontos de ebulição acima de 100°C a 120°C, este refluxo é resultante principalmente do ponto de ebulição relativamente baixo do tioácido (88°C a 92°C, dependendo da pureza) em comparação à temperatura do silano alqueno-funcional. Ao fim da adição, a taxa de refluxo cai rapidamente. Em geral, ela se eleva novamente dentro de vários minutos com o início da reação, especialmente quando um silano alqueno-

funcional com ponto de ebulição acima de 120°C é utilizado. Se ela não se iniciar dentro de 10 a 15 minutos, o início pode ser obtido pela adição do catalisador. O catalisador de preferência é o di-terc-butila peróxido. A quantidade apropriada de catalisador é de 0,2 a 2 por cento, de preferência de 0,5 a 1 por cento, da massa total da mistura a qual o catalisador é adicionado. A reação tipicamente se inicia dentro de alguns minutos como é evidenciado com o aumento na taxa de refluxo. A temperatura de refluxo aumenta gradativamente com o avanço da reação. A seguir, a próxima porção do tioácido é adicionada, e a sequência acima mencionada de etapas é repetida. O número preferível de adições de tioácidos para quantidade de reação total variando entre um e quatro quilogramas é dois, com cerca de um terço do tioácido total utilizado na primeira adição e o restante na segunda. Para quantidades totais variando entre quatro e dez quilogramas, é preferível um total de três adições de tioácidos, sendo a distribuição de aproximadamente 20 por cento do total utilizado na primeira adição, aproximadamente 30 por cento na segunda adição e o restante na terceira adição. Para escalas maiores envolvendo tioácidos e silanos alqueno-funcionais, é preferível utilizar um total superior a três adições de tioácidos e, mais preferivelmente, adicionar reagentes na ordem inversa. Inicialmente, a quantidade total de tioácido é trazida para refluxo. A seguir, adiciona-se continuamente o silano alqueno-funcional ao tioácido em uma taxa que leve a uma reação uniforme, porém vigorosa. O catalisador, de preferência di-terc-butila peróxido, pode ser adicionado em pequenas porções durante o curso da reação ou em um fluxo contínuo. Aconselha-se acelerar a taxa de adição do catalisador com o andamento da reação para o seu término a fim de obter as maiores produções do produto utilizando uma quantidade menor de catalisador. A quantidade total de catalisador utilizada deve ser de 0,5 a 2 por cento da massa total de reagentes utilizados. Independente do método

utilizado, a reação é acompanhada por um processo de redissolução à vácuo para remover voláteis e tioácidos e silanos que não reagiram. O produto pode ser purificado por destilação.

[0059] Em outra modalidade da presente invenção, a reação é entre um sal álcali metálico de um tioácido com um haloalquilsilano. A primeira etapa envolve a preparação de um sal do tioácido. Os derivados álcali metálicos são preferíveis, com maior preferência para o derivado de sódio. Estes sais seriam preparados em soluções utilizando solventes, onde o sal é apreciavelmente solúvel; no entanto, preparação de suspensões de sais na forma sólida com solventes, onde os sais são apenas ligeiramente solúveis são também uma opção viável. São utilizados álcoois, como propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, e terc-butanol, e preferivelmente metanol e etanol, uma vez que os sais álcali metálicos são levemente solúveis neles. Nos casos onde o produto desejado é um alcóxi silano, utilizar de preferência um álcool correspondente ao grupo alcóxi silano a fim de prevenir transesterificação em éster de silício. Alternativamente, solventes não-próticos podem também ser utilizados. Exemplos de solventes apropriados são éteres ou poliéteres como glima, diglima e dioxanos; N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida; dimetilsulfóxido; N-metilpirrolidinona; ou hexametilfosforamida. Uma vez que uma solução, suspensão ou a sua combinação do sal do tioácido foi preparada, a segunda etapa é reagir-la com o haloalquilsilano adequado. Isto pode ser realizado agitando uma mistura do haloalquilsilano com a solução, suspensão ou a combinação do sal do tioácido em temperaturas correspondendo a faixa líquida do solvente por um período de tempo suficiente para completar substancialmente a reação.

[0060] Temperaturas preferíveis são aquelas na qual o sal é apreciavelmente solúvel no solvente e naquela que a reação prossegue a uma taxa aceitável sem excessivas reações secundárias. Com rea-

ções iniciando de cloroalquilsilanos, onde o átomo de cloro não é alílico ou benzílico, as temperaturas preferíveis estão na faixa de 60°C a 160°C. Os tempos de reação podem variar de uma ou várias horas para alguns dias. Para solventes à base de álcool que contem quatro ou menos átomos de carbono, a temperatura de maior preferência é a do refluxo ou próxima a ele. Quando diglima é utilizada como um solvente, a temperatura de maior preferência está na faixa de 70°C a 120°C, dependendo do sal tioácido utilizado. Se o haloalquilsilano for um bromoalquilsilano ou um cloroalquilsilano, que possui o átomo de cloro alílico ou benzílico, a temperatura adequada apresenta redução em 30°C a 60°C em relação àquela adequada para os cloroalquilsilanos não-benzílicos ou não-alílicos, devido a maior reatividade do grupo bromo. Bromoalquilsilanos são preferíveis em relação aos cloroalquilsilanos devido a sua maior reatividade, às temperaturas mais baixas requeridas e a maior facilidade na filtração ou centrifugação do coproduto halóide alcali metálico. Esta preferência, no entanto, pode ser neutralizada pelo custo mais baixo dos cloroalquilsilanos, especialmente do cloroalquilsilano que contem o halogênio na posição alílica ou benzílica. Para reações entre cloroalquiletoxisilanos de cadeia linear e tiocarboxilatos de sódio que formam éster de tiocarboxilato etoxisilanos, é preferível utilizar etanol no refluxo por 10 a 20 horas se 5 a 20 por cento em mercaptosilano for aceitável no produto. Caso contrário, diglima seria uma excelente escolha, onde a reação correria em uma faixa de 80°C a 120°C por uma a três horas. Com a conclusão da reação, os sais e solventes devem ser removidos e o produto pode ser destilado para atingir maior pureza.

[0061] Se o sal do tioácido a ser utilizado não estiver comercialmente disponível, sua preparação pode ser feita por um de dois métodos, descritos abaixo como Método A e Método B. O Método A envolve a adição de alcali metálico ou uma base derivada do alcali metálico

no tioácido. A reação ocorre em temperatura ambiente. Bases apropriadas incluem alcóxidos, álcali metálicos, hidretos, carbonatos e bicarbonatos. Solventes, como tolueno, xileno, benzeno, hidrocarbonetos alifáticos, éteres e álcoois podem ser utilizados para preparar os derivados álcali metálicos. No Método B, cloretos ácidos ou anidridos ácidos seriam convertidos diretamente em sal do tioácido pela reação com o sulfeto álcali metálico ou hidrossulfeto. Sulfetos ou hidrossulfetos álcali metálicos hidratados ou parcialmente hidratados estão disponíveis; no entanto, há preferência por sulfetos ou hidrossulfetos álcali metálicos anídricos ou quase anídricos. Podem ser utilizados materiais hidratados; no entanto, existe perda na produção e a formação de sulfeto de hidrogênio como um coproduto. A reação envolve a adição do cloreto ácido ou anidro ácido à solução ou suspensão do sulfeto álcali metálico e/ou hidrossulfeto e aquecimento em temperaturas variando da ambiente à temperatura de refluxo do solvente por um período de tempo suficiente para completar a reação, como evidenciado pela formação de coprodutos de sal.

[0062] Se o sal álcali metálico do tioácido for preparado de tal modo que um álcool está presente, tanto por ser usado como um solvente como por ser formado, por exemplo, pela reação de um tioácido com um alcóxido álcali metálico, pode ser desejável remover o álcool se um produto com baixo teor de mercaptosilano for desejado. Neste caso, seria necessária a remoção do álcool antes do início da reação do sal do tioácido com o haloalquilsilano. Isto pode ser feito por destilação ou evaporação. Álcoois, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol e terc-butanol são preferivelmente removidos pela destilação azeotrópica com benzeno, tolueno, xileno ou hidrocarbonetos alifáticos. Existe preferência pelo tolueno e xileno.

Utilidade

[0063] Os mercaptosilanos bloqueados aqui descritos são úteis

como agentes acopladores para polímeros orgânicos (ou seja, borrachas) e cargas, incluindo, porém não se limitando a cargas inorgânicos. Os mercaptosilanos bloqueados são únicos, onde a elevada eficiência do grupo mercapto pode ser utilizada sem a presença dos efeitos colaterais prejudiciais tipicamente associados com o uso de mercaptosilanos, como a elevada viscosidade do processamento, dispersão de carga abaixo do desejável, cura prematura (fixação) e odor. Estes benefícios são obtidos inicialmente porque o grupo mercaptano não é reativo devido a presença do grupo bloqueador. O grupo bloqueador previne de modo considerável o acoplamento do silano ao polímero orgânico durante a composição da borracha. Em geral, apenas a reação do grupo silano $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ com a carga pode ocorrer neste estágio do processo de composição. Assim, o acoplamento considerável da carga ao polímero é impedido durante a mistura e, portanto minimiza a indesejável cura prematura (fixação) e o aumento associado na viscosidade. Pode-se atingir melhores propriedades da borracha de carga curada, como um equilíbrio entre alto módulo e resistência à abrasão, com a prevenção da cura prematura.

[0064] O número de grupos metileno entre o silício e o grupo G, denotado por m e enxofre (mercaptano bloqueado) e o grupo G, denotado por n, melhora o acoplamento pois o grupo metileno atenua as excessivas interações estéricas entre o silano e a carga e o polímero. Dois sucessivos grupos metileno atenuam as interações estéricas ainda mais e também adicionam flexibilidade à estrutura química do silano e, portanto, melhoram sua habilidade de acomodar as restrições posicionais e orientacionais impostas por morfologias de superfícies de borracha e carga na interfase, a nível molecular. A flexibilidade do silano se torna crescentemente importante, uma vez que o número total de átomos de silício e enxofre que se ligam ao G aumenta em 3 a 4 vezes ou mais. Estruturas mais estreitas contendo átomos de carbono

secundários e terciários; e especialmente, estruturas aromáticas no G próximo ao silício e/ou enxofre, são mais rígidas e não podem se orientar prontamente para atender os sítios de ligação disponíveis na sílica e no polímero. Isto tende a deixar os grupos sulfeto sem ligação ao polímero, o que reduziria a eficiência a partir do princípio de múltipla ligação do silano ao polímero, com múltiplos grupos mercapto bloqueados no silano.

[0065] O grupo G, onde o silício e o grupo mercapto bloqueado se originam a partir de um ou mais grupos metileno de uma estrutura cíclica, também melhora o acoplamento uma vez que a geometria da estrutura cíclica naturalmente promove que os grupos se distanciem um do outro. Isto os mantém longe de se misturar um do outro e também os força a se orientar em direções divergentes, para que o silício se ligue aa carga, enquanto o enxofre se ligue à fase polímero. Estruturas cíclicas aromáticas para G são bem rígidas. Portanto, embora eles se dirijam ao silício e ao grupo mercapto bloqueado em direções divergentes, a sua rigidez limita a liberdade de orientação. Por outro lado, as estruturas G alifáticas cíclicas, por não conterem ligações duplas conjugadas, são mais flexíveis. Elas combinam as vantagens do silício divergente e as orientações do enxofre de uma estrutura cíclica e a flexibilidade da estrutura cíclica alifática.

[0066] Também, não relacionado a teoria, os compostos da presente invenção incluem uma estrutura com Y central.

[0067] Acredita-se que a presente estrutura Y central seja capaz de se ligar ao polímero em dois diferentes pontos ou se ligar de forma cruzada em duas diferentes cadeias de polímero e também permitir a conexão, como por ligação, a um carga.

[0068] Uma modalidade da presente invenção é uma composição de borracha abrangendo:

a) um mercaptosilano bloqueado da fórmula 1;

- b) um polímero orgânico;
- c) um carga e, opcionalmente,
- d) outros aditivos e curas.

[0069] Outra modalidade envolve o uso destes mercaptosilanos bloqueados da presente invenção. Um ou mais dos mercaptosilanos bloqueados são misturados ao polímero orgânico, durante ou após a composição da carga no polímero orgânico. Em uma modalidade de preferência, os silanos são adicionados antes ou durante a composição da carga no polímero orgânico, uma vez que estes silanos facilitam e melhoram a dispersão da carga. A quantidade total de silano apresentada na combinação resultante deve ser de cerca de 0,05 para aproximadamente 25 partes por peso para cem partes por peso do polímero orgânico (phr), mais preferivelmente entre 1 a 10 phr. Cargas podem ser utilizados em quantidades variando de aproximadamente 5 a 120 phr, mais preferivelmente de 25 a 110 phr, ou 25 a 105 phr.

[0070] Quando for desejado que a reação de mistura acople a carga, um agente desbloqueador é adicionado à mistura para desbloquear o mercaptosilano bloqueado. O agente desbloqueador pode ser adicionado em quantidades variando entre 0,1 a 5 phr, mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 3 phr. Se álcool ou água estiver presente (o que é comum) na mistura, um catalisador (por exemplo, aminas terciárias, ácidos de Lewis ou tióis) pode ser utilizado para iniciar e promover a perda do grupo bloqueador por hidrólise ou alcoólise e assim, liberar o mercaptosilano correspondente. Alternativamente, o agente desbloqueador pode ser um nucleófilo contendo um átomo de hidrogênio suficientemente hábil para que o átomo de hidrogênio possa ser transferido para o sítio do grupo de bloqueio original a fim de formar o mercaptosilano. Assim, com uma molécula aceptora do grupo bloqueador, ocorreria uma troca de hidrogênio do nucleófilo com o grupo bloqueador do mercaptosilano bloqueador para formar o mercaptosilano e

o derivado correspondente do nucleófilo contendo o grupo de bloqueio original. Esta transferência do grupo de bloqueio do silano para o nucleófilo pode ser dirigida, por exemplo, por uma maior estabilidade termodinâmica dos produtos (mercaptosilano e nucleófilo contendo o grupo de bloqueio) em comparação aos reactantes iniciais (mercaptosilano bloqueado e nucleófilo). Por exemplo, se o nucleófilo for uma amina contendo uma ligação N-H, a transferência do grupo bloqueado do mercaptosilano bloqueado produziria o mercaptosilano e uma das várias classes de amidas correspondendo ao tipo de grupo bloqueador utilizado. Por exemplo, os grupos carboxila bloqueados que forem desbloqueados por amina produziram amidas, grupos bloqueadores de sulfonila que forem desbloqueados por aminas produziram sulfonamidas, grupos bloqueadores de sulfinila que forem desbloqueados por aminas produziram sulfinamidas, grupos bloqueadores de fosfoni-la que forem desbloqueados por aminas produziram fosfonamidas, grupos bloqueadores de fosfinila que forem desbloqueados por aminas produziram fosfinamidas. O que é importante é que independentemente do tipo de grupo bloqueador inicialmente presente no mercaptosilano bloqueado e independentemente do tipo de agente desbloqueador utilizado, o mercaptosilano inicialmente bloqueado e substancialmente inativo (da posição de acoplamento ao polímero orgânico) é consideravelmente convertido no ponto desejado do procedimento de composição da borracha para o mercaptosilano ativo. Nota-se que quantidades parciais de nucleófilo podem ser utilizadas (ou seja, uma deficiência estequiométrica), quando for necessário desbloquear apenas parte do mercaptosilano bloqueado para controlar o grau de vulcanização de uma formulação específica.

[0071] A água está tipicamente presente na carga inorgânico como um hidrato ou ligada a um carga na forma de um grupo hidroxil. O agente desbloqueador poderia ser adicionado no pacote de cura ou,

alternativamente, em qualquer outro estágio do processo de composição como um único componente. Exemplos de nucleófilos incluiriam qualquer amina primária ou secundária, ou aminas contendo ligações duplas C=N, como iminas ou guanidinas, com a condição que as ditas aminas contenham pelo menos uma ligação N-H (nitrogênio-hidrogênio). Vários exemplos específicos de guanidinas, aminas e iminas bem conhecidos na técnica, que são úteis como componentes em curas de borrachas, são citados em J. Van Alphen, Rubber Chemicals, (Plastics and Rubber Research Institute TNO, Delft, Holland, 1973). Alguns exemplos incluem N,N'-difenilguanidina, N,N,N'-triplienilguanidina, N,N'-di-orto-tolilguanidina, ortobiguanida, hexametilene-tetramina, ciclo-hexiletilamina, dibutilamina e 4,4'-diaminodifenilmetano. Qualquer catalisador ácido utilizado para transesterificar ésteres, como os ácidos de Bronsted ou Lewis, pode ser utilizado como catalisador.

[0072] A composição da borracha não necessita ser, porém pode ser, essencialmente livre de siloxanos funcionalizados, especialmente aqueles do tipo descrito na patente australiana AU-A-10082/97, que está aqui incorporada integralmente por citação. Preferivelmente, a composição da borracha é livre de siloxanos funcionalizados.

[0073] Na prática, os produtos de enxofre da borracha vulcanizada, como pneus ou componentes de pneu, são tipicamente preparados a partir da mistura termomecânica de borracha e vários ingredientes de modo seqüencial e gradativo seguido pela moldagem e cura da borracha composta para formar um produto vulcanizado. Primeiro, para a mistura acima mencionada de borracha e vários ingredientes, tipicamente exclusiva de enxofre e aceleradores da vulcanização do enxofre (coletivamente denominados "agentes de cura"), a(s) borracha(s) e vários ingredientes da composição da borracha são tipicamente misturados em pelo menos um, e geralmente (no caso da sílica que preen-

che os pneus de baixa resistência de rolamento) dois estágio(s) de mistura termomecânica preparatória em misturadores apropriados. Tal mistura preparatória é referida como mistura não-produtiva ou etapas ou estágios de mistura não-produtiva. Tal mistura preparatória geralmente é conduzida em temperaturas variando de 140°C a 200°C e frequentemente entre 150°C a 180°C. Subsequente a tais estágios da mistura preparatória, em um estágio de mistura final, algumas vezes referida como um estágio de mistura produtiva, o agente desbloqueador (no caso desta invenção), os agentes de cura e, possivelmente um ou mais ingredientes adicionais são misturados ao composto ou composição de borracha, normalmente a uma temperatura na faixa de 50°C a 130°C, que é uma temperatura mais baixa do que as temperaturas utilizadas nos estágios de mistura preparatória para prevenir ou retardar a cura prematura da borracha de enxofre tratável, que é às vezes referida como fixação da composição de borracha. A mistura de borracha, às vezes referida como composto ou composição de borracha é tipicamente esfriada, às vezes após ou durante um processo intermediário de rodagem, entre as várias etapas de mistura acima ditas, por exemplo, para uma temperatura em torno de 50°C ou mais baixa. Quando é desejável moldar e curar a borracha, esta é colocada em temperatura aquecida de moldagem apropriada para uma temperatura mínima em torno de 130°C a 200°C, que causará a vulcanização da borracha pelos grupos mercapto no mercaptosilano e qualquer outra fonte livre de enxofre na mistura da borracha.

[0074] Por mistura termomecânica, entende-se que o composto ou composição de borracha e os ingredientes de composição da borracha são misturados em uma mistura de borracha sob altas condições de cisalhamento, onde ele autogenamente se aquece como um resultado da mistura principalmente devido ao cisalhamento e associada fricção dentro da mistura de borracha no misturador de borracha. Várias rea-

ções químicas podem ocorrer em várias etapas do processo de mistura e cura.

[0075] A primeira é uma reação relativamente rápida e é aqui considerada a se posicionar entre a carga e o grupo SiX_3 do mercaptosilano bloqueado. Tal reação pode ocorrer em uma temperatura relativamente baixa como, por exemplo, a cerca de 120°C . A segunda e terceira reações são aqui consideradas a ser o desbloqueio do mercaptosilano e a reação que toma lugar entre a parte sulfúrica do organosilano (após o desbloqueio), e a borracha de enxofre vulcanizável em uma temperatura mais elevada, por exemplo, acima de 140°C .

[0076] Outra fonte de enxofre pode ser utilizada, por exemplo, na forma de enxofre elementar como S_8 . Um doador de enxofre é aqui considerado como um enxofre contendo composto que libera enxofre livre ou elementar em uma temperatura entre 140°C a 190°C . Exemplos de tais doadores de enxofre podem ser, porém não se limitam a aceleradores polissulfetos de vulcanização e polissulfetos de organosilanos com pelo menos dois átomos de ligação de enxofre em sua ligação polissulfeto. A quantidade da adição da fonte livre de enxofre à mistura pode ser controlada ou manipulada como uma questão de escolha relativamente independente da adição do mercaptosilano bloqueado acima mencionado. Portanto, por exemplo, a adição independente de uma fonte sulfúrica pode ser manipulada pela quantidade a ser adicionada e pela seqüência da adição relativa à adição de outros ingredientes à mistura de borracha.

[0077] A adição de um silano alquila ao sistema do agente acoplador (mercaptosilano bloqueado mais fonte adicional de enxofre livre e/ou acelerador de vulcanização), tipicamente em um razão molar de silano alquila ao mercaptosilano bloqueado em uma faixa de 1/50 para 1/2, promove um controle ainda melhor do processo de composição e envelhecimento da borracha.

[0078] Em uma modalidade da presente invenção, uma composição de borracha é preparada pelo processo que compreende as etapas seqüências de:

(A) mistura termomecânica de pelo menos uma etapa da mistura preparatória em temperatura de 140°C a 200° C, alternativamente de 140°C a 190°C, para um tempo de mistura to tal de 2 a 20 minutos, alternativamente de 4 a 15 minutos, para tal etapa(s) de mistura;

(i) 100 partes por peso de pelo menos uma borracha de enxofre vulcanizável selecionada de homopolímeros dieno conjugados e copolímeros, e copolímeros de pelo menos um dieno conjugado e composto vinila aromático,

(ii) 5 a 120 phr (partes por cem de borracha), de preferência de 25 a 110 phr ou 25 a 105 phr, da carga particulado, onde a carga contem de preferência de 1 a 85 por cento em peso de negro-de-fumo,

(iii) 0,05 a 20 partes por peso de carga de pelo menos um mercaptosilano bloqueado;

(B) subsequentemente misturar em uma etapa de mistura termomecânica a uma temperatura de 50°C a 130°C por um tempo suficiente para misturar a borracha, de preferência entre 1 a 30 minutos, mais preferivelmente 1 a 3 minutos, pelo menos um agente desbloqueador em aproximadamente 0,05 a 20 partes por peso da carga e um agente de tratamento de 0 a 5 phr; e opcionalmente

(C) curar tal mistura a uma temperatura de 130°C a 200°C por cerca de 5 a 60 minutos.

[0079] O termo "carga particulado" ou "composição particulada" como aqui utilizado inclui uma partícula ou grupo de partículas para formar agregados ou aglomerados, incluindo cargas ou partículas de reforço, incluindo sem limitação, aqueles contendo ou feitos de moléculas orgânicas, oligômeros e/ou polímeros, por exemplo, poli(arileno

éter) resinas ou carga ou partícula de reforço funcionalizado. O termo funcionalizado pretende incluir qualquer partícula tratada com uma molécula orgânica, polímero, oligômero ou do contrário (coletivamente, agente(s) de tratamento), deste modo ligando quimicamente o(s) agente(s) de tratamento à partícula.

[0080] Em outra modalidade da presente invenção, o processo pode também abranger as etapas adicionais de preparo de um conjunto de um pneu ou borracha de enxofre vulcanizável com uma banda de rodagem abrangida da composição de borracha preparada de acordo com a presente invenção e vulcanização do conjunto em uma temperatura na faixa de 130°C a 200°C.

[0081] Polímeros orgânicos ideais são cargas bem conhecidos na técnica e estão descritos em vários textos, dos quais dois exemplos incluem The Vanderbilt Rubber Handbook, R.F. Ohm, ed. (R.T. Vanderbilt Company, Lnc, Norwalk, Connecticut, 1990) e Manual for the Rubber Industry. T. Kempermann, S. Koch, and J. Sumner, eds. (BayerAG, Leverkusen, Germany, 1993), cujas descrições estão incorporadas aqui integralmente por citação. Exemplos representativos de polímeros ideais incluem solução de borracha estireno-butadieno (sSBR), borracha estireno-butadieno (SBR), borracha natural (NR), polibutadieno (BR), etileno-propileno co- e ter- polímeros (EP, EPDM), e borracha acrilonitrila-butadieno (NBR). A composição de borracha é compreendida por pelo menos um elastômero ou borracha à base de dieno. Dienos conjugados ideais são isopreno e 1,3-butadieno e compostos vinila ideais são estireno e alfa metila estireno. Portanto, a borracha é uma borracha de enxofre tratável. Tal elastômero ou borracha à base de dieno pode ser selecionada, por exemplo, de pelo menos uma das borrachas cis-1,4-poli-isopreno (natural e/ou sintética e de preferência borracha natural), borracha copolímero estireno/butadieno preparada por polimerização de emulsão, borracha 3,4-poli-isopreno, bor-

racha isopreno/butadieno, borracha terpolímero estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, borracha vinilpolibutadieno médio (35 por cento para 50 por cento em vinil), borracha alta de vinilpolibutadieno (50 por cento para 75 por cento em vinil), copolímeros de estireno/isopreno, borracha terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparada por polimerização de emulsão. Um estireno/butadieno derivado da polimerização de emulsão (eSBR) pode ser utilizado possuindo um conteúdo relativamente convencional de estireno de 20 por cento para 28 por cento em ligação estireno ou para algumas aplicações, um eSBR possuindo um conteúdo de ligação estireno médio a relativamente alto, especialmente um conteúdo de estireno ligado de 30 por cento para 45 por cento. As borrachas terpolímeros de estireno/butadieno/acrilonitrila preparadas por polimerização de 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 nesta invenção.

[0082] O SBR preparado por solução de polimerização (sSBR) normalmente tem um conteúdo de estireno ligado em uma faixa de 5 a 50 por cento, de preferência de 9 a 36 por cento. Elastômeros de polibutadieno podem ser convenientemente caracterizados, por exemplo, por possuir pelo menos 90 por cento em peso de conteúdo cis-1,4-.

[0083] Exemplos representativos de cargas ideais incluem óxidos de metal, como sílica (pirogênico e precipitado), dióxido de titânio, aluminossilicato e alumina, materiais siliciosos incluindo argilas e talco e negro-de-fumo. Algumas vezes, a sílica particulada, precipitada é também utilizada para tal propósito, particularmente quando a sílica é utilizada na ligação com um silano. Em alguns casos, uma combinação de sílica e negro-de-fumo é utilizada para reforçar cargas em vários produtos de borracha, incluindo bandas de rolamento para pneus. Alumina pode ser utilizada sozinha ou em combinação com sílica. O termo

"alumina" pode ser aqui descrito como óxido de alumínio, ou Al_2O_3 . Os cargas podem ser hidratados ou na forma anidro. O uso de alumina nas composições de borracha pode ser demonstrado, por exemplo, nas patentes U.S. Nº. 5,116,886 e EP 631,982, que estão aqui incorporadas integralmente por citação.

[0084] Em outra modalidade da presente invenção, o mercaptosilano bloqueado pode ser pré-misturado ou pré-reagido com partículas de carga ou adicionado à mistura de borracha durante o processamento da borracha ou da carga ou do estágio de mistura. Se o silano e a carga forem adicionados separadamente à mistura de borracha durante a mistura da borracha e da carga, ou no estágio de processamento, considera-se que o mercaptosilano bloqueado se combina *in situ* com a carga.

[0085] A composição da borracha vulcanizada deve conter uma quantidade suficiente de carga para contribuir com um módulo razoavelmente alto e alta resistência ao desgaste. O peso combinado da carga pode ser tão baixo quanto 5 a 120 phr, porém é mais preferível que seja de 25 a 110 phr, 25 a 105 phr.

[0086] Em outra modalidade da presente invenção, sílicas precipitadas são utilizadas coma carga. A sílica pode ser caracterizada por ter uma área de superfície BET, mensurada com o uso do gás nitrogênio, de preferência na faixa de 40 a 600 m^2/g , e mais frequentemente em uma faixa de 50 a 300 m^2/g . Normalmente a sílica pode também ser caracterizada por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) em uma faixa de 100 a 350 e mais frequentemente de 150 a 300. Ainda, a sílica, bem como a alumina e o aluminosilicato acima mencionados, podem ser esperados a ter uma área de superfície CTAB em uma faixa de 100 a 220. A área de superfície CTAB é a área de superfície externa como avaliada pelo brometo de cetila trimetilamônio com um pH de 9. O método está descrito no ASTM D 3849.

[0087] A área de superfície de porosidade ao mercúrio é a área de superfície específica determinada pelo porosímetro de mercúrio. Para tal técnica, o mercúrio é penetrado nos poros da amostra após um tratamento térmico para remover voláteis. As condições estabelecidas podem ser descritas adequadamente utilizando uma amostra de 100 mg, removendo voláteis por duas horas a 105°C e a pressão atmosférica ambiente, com medida de pressão variando da ambiente a 200 MPa (2000 bars). Tal avaliação pode ser realizada de acordo com o método descrito em Winslow, Shapiro no ASTM bulletin, página 39 (1959) ou de acordo com DIN 66133. Para tal avaliação, um Porosímetro CARLO-ERBA 2000 pode ser utilizado. A porosidade média de mercúrio específica à área de superfície para a sílica deve estar na faixa de 100 a 300 m²/g.

[0088] Uma distribuição adequada do tamanho do poro para a sílica, alumina e aluminossilicato de acordo com tal avaliação de porosidade do mercúrio é aqui considerada a ser:

[0089] 5 por cento ou menos de seus poros apresentarem um diâmetro menor que 10 nm; 60 a 90 por cento em seus poros terem um diâmetro de 10 a 100 nm; 10 a 30 por cento em seus poros terem um diâmetro de 100 a 1000 nm e de 5 a 20 por cento em seus poros terem diâmetro maior que 1000 nm.

[0090] É possível esperar que a sílica tenha um tamanho de partícula final médio, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 µm como determinado por eletromicroscopia, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores ou possivelmente maiores em tamanho. Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser consideradas para uso nesta invenção, como, da PPG Industries sob a marca comercial HI-SIL com designações HI-SIL 210, 243, etc; sílicas disponíveis da Rhone-Poulenc, com, por exemplo, a designação ZEOSIL 1165MP; sílicas disponíveis da Degussa com, por exemplo, designações VN2 e VN3,

etc e sílicas comercialmente disponíveis da Huber tendo, por exemplo, uma designação HUBERSIL 8745.

[0091] Em outra modalidade da presente invenção, onde é desejado que a composição da borracha, que contém uma carga como sílica, alumina e/ou aluminossilicatos e também pigmentos de reforço de negro-de-fumo, seja principalmente reforçada com sílica como o pigmento de reforço, é frequentemente preferível que a razão de peso de tais cargas para o negro-de-fumo seja de pelo menos 3/1 e de preferência de pelo menos 10/1 e, então em uma faixa de 3/1 a 30/1. A carga pode ser compreendida entre 15 a 95 por cento em peso de sílica precipitada, alumina, e/ou aluminossilicato e, correspondentemente 5 a 85 por cento em peso de negro-de-fumo, onde o negro-de-fumo tem um valor CTAB na faixa de 80 a 150. Alternativamente, a carga deve ser compreendida por 60 a 95 por cento em peso da dita sílica, alumina e/ou aluminossilicato e correspondentemente, 40 a 5 por cento em peso de negro-de-fumo. A carga siliciosa e o negro-de-fumo podem ser pré-misturados ou misturados juntos na fabricação da borracha vulcanizada.

[0092] A composição da borracha pode ser formada por métodos conhecidos na composição da borracha, como a mistura de várias borrachas constituintes de enxofre vulcanizáveis com vários materiais aditivos comumente utilizados. Exemplos de tais materiais aditivos comumente utilizados incluem assistentes de tratamento, como enxofre, ativadores, retardadores e aceleradores, aditivos de processamento, tais como óleos, resinas incluindo resinas de adesividade, sílicas, plastificantes, cargas, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes peptizantes e materiais de reforço, como por exemplo, negro-de-fumo. Dependendo do uso pretendido do enxofre vulcanizável e do material de enxofre vulcanizado (borrachas), os aditivos mencionados acima são selecionados e comumente utili-

zados em quantidades convencionais.

[0093] A vulcanização pode ser conduzida na presença de um agente de enxofre adicional de vulcanização. Os exemplos de agentes de enxofre ideais de vulcanização incluem, por exemplo, agentes elementares de enxofre (livre de enxofre) ou agentes doadores de enxofre para vulcanização, por exemplo, um dissulfeto amino, polissulfeto polimérico ou adutos de oleafina de enxofre que são convencionalmente adicionados na etapa final da composição produtiva final da borracha. Os agentes vulcanizantes de enxofre (que podem ser aqueles que são comuns na técnica) são utilizados ou adicionados na etapa de mistura da produção em uma quantidade variando de 0,1 a 3 phr, ou até mesmo, em algumas circunstâncias em torno de 8 phr, com uma faixa de 1,0 a 2,5 phr, algumas vezes sendo preferíveis entre 2 a 2,5 phr.

[0094] Opcionalmente, podem ser aqui utilizados os aceleradores de vulcanização, ou seja, doadores adicionais de enxofre. É apreciada a possibilidade de incluir os seguintes exemplos: benzotiazol, dissulfeto de alquila tiuram, derivados de guanidina e tiocarbamatos. Representantes de tais aceleradores podem ser, porém não se limitam a mercapto benzotiazol (MBT), dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM), dissulfeto de benzotiazol (MBTS), difenilguanidina (DPG), ditiocarbamato de zinco (ZBEC), alquilfenoldissulfeto, xantato isopropila de zinco (ZIX), N-diciclo-hexil-2-benzotiazolsulfenamida (DCBS), N-ciclo-hexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N-terc-buil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), N-terc-buil-2-benzotiazolsulfenimida (TBSI), dissulfeto de tetrabenziltiuram (TBzTD), dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD), N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiouréia, ditiocarbamilssulfenamida, N,N-di-isopropilbenzotiozol-2-sulfenamida, zinco-2-mercaptotoluimidazol, ditiobis(N-metil piperazina), ditiobis(N-beta-hidróxi etil piperazina) e ditiobis(dibenzil amina). Outros doadores adi-

cionais de enxofre, podem ser, por exemplo, derivados de tiuram e morfolina. Representantes de tais doadores, porém não limitantes, são dissulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de tetrametiltiuram, benzoiazil-2,N-ditiomorfolida, tioplastos, hexassulfeto de dipentametileno tiuram e dissulfetocaprolactam.

[0095] Os aceleradores são utilizados para controlar o tempo e/ou temperatura necessários para a vulcanização e melhorar as propriedades do vulcanizato. Em uma modalidade, pode ser utilizado um único sistema acelerador, ou seja, um acelerador principal. Convencionalmente, um acelerador(es) primário(s) é(são) utilizado(s) em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a aproximadamente 4 phr e todas as subfaixas existentes em uma modalidade e, de cerca de 0,8 a 1,5 phr e todas as subfaixas em uma outra modalidade. Podem ser utilizadas combinações de um acelerador primário e outro secundário, sendo o acelerador secundário utilizado em quantidades menores (de 0,05 a 3 phr e em todas as subfaixas) a fim de ativar e melhorar as propriedades do vulcanizato. Podem ser utilizados aceleradores de ação retardada. Podem também ser utilizados retardantes de vulcanização. Os tipos ideais de aceleradores são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Em uma modalidade, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for utilizado, o acelerador secundário pode ser uma guanidina, ditiocarbamato e/ou compostos de tiuram. De preferência, o dissulfeto de tetrabenziltiuram é utilizado como um acelerador secundário em combinação com N-terc-buil-2- benzotiazolssulfenamida com ou sem difenilguanidina. O dissulfeto de tetrabenziltiuram é um acelerador preferido já que não leva a produção de agentes nitrosantes como, por exemplo, dissulfeto de tetrametiltiuram.

[0096] Quantidades típicas de resinas de adesividade, se utilizada, abrangem de 0,5 a 10 phr, geralmente 1 a 5 phr. Quantidades típicas

de assistentes de processamento ficam na faixa de 1 a 50 phr. Tais assistentes de processamento incluem, por exemplo, óleos de processamento aromáticos, naftênicos e/ou parafínicos. Quantidades típicas de antioxidantes abrangem 1 a 5 phr. Representantes de antioxidantes podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenediamina e outros como aqueles descritos em Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344 a 46, que está aqui incorporado integralmente por citação. Quantidades típicas de antiozonantes correspondem de 1 a 5 phr. Quantidades típicas de ácidos graxos, que, se utilizados, podem incluir ácido esteárico, variam entre 0,5 a 3 phr. Quantidades típicas de óxido de zinco variam entre 2 a 5 phr. Quantidades típicas de ceras variam entre 1 a 5 phr. Geralmente são utilizadas ceras microcristalinas. Quantidades típicas de peptizadores compreendem 0,1 a 1 phr. Os peptizadores típicos podem ser, por exemplo, dissulfeto de pentaclorotiofenol e dibenzamidodifenil.

[0097] Em ainda outra modalidade da presente invenção, a composição de borracha desta invenção pode ser utilizada para vários propósitos. Por exemplo, ela pode ser utilizada para vários compostos ou componentes de pneu. Tais pneus ou componentes de pneu podem ser construídos, formados, moldados e curados por vários métodos que são conhecidos e serão prontamente reconhecidos por aqueles versados na técnica.

[0098] As composições de pneu podem ser formuladas a fim de que sejam vulcanizáveis para formar um composto de componente de pneu, com o composto tendo uma Dureza Shore A maior que 40 e menor que 95 e uma temperatura de transição vítrea T_g (E''_{max}) maior -80°C e menor que 0°C . A Dureza Shore A, de acordo com a presente invenção, é medida de acordo com o DIN 53505. A temperatura de transição vítrea T_g (E''_{max}) é medida de acordo com o DIN 53513 com uma curva específica de temperatura de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$ e uma com-

pressão específica de $10 \pm 0,2 \%$ a 10 Hz.

[0099] Composições preferidas incluem aquelas composições úteis para a fabricação de pneus ou componentes de pneu, incluindo pneus de veículo e composições de borracha que incluem pelo menos uma borracha vulcanizável, um mercaptosilano bloqueado de fórmula 1, e pelo menos uma carga ativa, como, para efeito de exemplo porém não limitante, negro-de-fumo, sílicas, cargas à base de silício e óxidos metálicos presentes tanto sozinhos como em combinações. Por exemplo, uma carga ativa pode ser selecionado do grupo descrito acima (por exemplo, negro-de-fumo, sílicas, cargas à base de silício e óxidos metálicos) e podem estar, porém não necessitam estar, presentes em uma quantidade combinada de pelo menos 35 partes por peso para 100 partes por peso da borracha total vulcanizável, da qual pelo menos 10 partes podem ser de negro-de-fumo, sílica ou alguma combinação destes e onde as ditas composições podem ser formuladas para que sejam vulcanizáveis para formar um composto do componente do pneu. Os compostos do componente do pneu podem ter uma Dureza Shore A maior que 40 e menor que 95 e uma temperatura de transição vítrea T_g (E''_{max}) maior que -80°C e menor que 0°C . A Dureza Shore A é mensurada de acordo com a DIN 53505. A temperatura de transição vítrea T_g (E''_{max}) é mensurada de acordo com a DIN 53513 com uma curva específica de temperatura de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$ e uma compressão específica de $10 \pm 0,2 \%$ a 10 Hz. De preferência, a borracha compreende borrachas vulcanizáveis selecionadas de borrachas naturais, borrachas sintéticas de poli-isopreno, borrachas de poliisobutieno, borrachas de polibutadieno, qualquer borracha de estireno-butadieno (SBR) e suas misturas das mesmas. Além disso, uma carga ativa inclui um carga que interage com a borracha ou com a própria composição do pneu e altera as propriedades da composição da borracha ou do pneu.

[00100] Todas as referências citadas estão aqui especificamente incorporadas por citação uma vez que são relevantes para a presente invenção.

EXEMPLOS

[00101] A invenção pode ser melhor entendida por citação dos seguintes exemplos, nos quais as partes e as porcentagens estão por peso, salvo indicação em contrário.

EXEMPLO COMPARATIVO A

Preparação de 3-(octanoiltio)-1 –propiltriethoxisilano

[00102] Um balão de 12 litros e três bocas, equipado com misturador mecânico, funil de adição, acoplador térmico, capa de aquecimento, entrada de N₂ e controlador de temperatura foi carregado com 3-mercaptopropiltriethoxisilano (1,021 gramas, 3,73 moles adquirida como SILQUEST® A-1891 silano da General Electric Company), trietilamina (433 gramas) e hexano (3000 ml). A solução foi esfriada em um banho de gelo e o cloreto de octanoila (693 gramas, 4,25 moles) foi adicionado durante um período de duas horas através do funil de adição. Após o término da adição do cloreto de ácido, a mistura foi filtrada duas vezes, primeiro através de um filtro de 0,1 µm e, então, através de um filtro de 0,01 µm, utilizando um filtro de pressão, com a finalidade de remover o sal. O solvente foi removido sob vácuo. O líquido amarelo remanescente foi destilado à vácuo para produzir 1,349 gramas de octanoiltiopropiltriethoxisilano como um líquido claro de cor amarelada. A produção foi de 87 por cento.

EXEMPLO 1

Preparação de (2-triethoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxo-hexil) ciclohexano

[00103] Este exemplo ilustra a preparação de um tiocarboxilato alcóxisilano a partir de um silano contendo dois grupos vinila através da formação de um tioacetato silano intermediário.

[00104] A preparação do (2-trimethoxisililetil) divinilciclo-hexano foi

realizada por hidrosilação. Um balão de 5 L com três bocas equipado com bastão de agitação magnética, medidor/controlador de temperatura, capa de aquecimento, funil de adição, condensador e entrada de ar, foi carregado com trivinilciclo-hexano (2001,1 gramas, 12,3 moles) e catalisadores VCAT (1,96 gramas, 0,01534 grama de platina). O ar foi borbulhado para dentro do vinila silano pela entrada de ar, onde a sonda se encontrava abaixo da superfície do silano. A mistura da reação foi aquecida a 110°C e o trimetoxisilano (1204 gramas, 9,9 moles) foi adicionado durante um período de 3,5 horas. A temperatura da mistura de reação aumentou para um valor máximo de 130°C. A mistura de reação foi esfriada para temperatura ambiente e adicionou-se 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxilbenzil)benzeno (3 gramas, 0,004 mol). A mistura de reação foi destilada a 122°C e pressão de 1 mmHg para fornecer 1,427 gramas de (2-trimetoxisililetil)divinilciclo-hexano. A produção foi de 51 por cento.

[00105] O (2-trietoxisililetil)divinilciclo-hexano foi preparado pela transesterificação. Em um balão de 3 L com três bocas equipado com bastão de agitação magnética, medidor/controlador de temperatura, capa de aquecimento, funil de adição e cabeça de destilação e condensador, e entrada de nitrogênio, foram carregados (2-trimetoxisililetil)divinilciclo-hexano (284 gramas, 2,33 moles), etóxido de sódio em etanol (49 gramas de etóxido de sódio a 21% adquirido pela Aldrich Chemical) e etanol (777 gramas, 16,9 moles). A mistura de reação foi aquecida e, o metanol e o etanol foram removidos por destilação a pressão atmosférica. O produto bruto foi então destilado a 106°C, sob pressão reduzida de 0,4 mmHg, a fim de fornecer 675 gramas do produto, com produção de 89 por cento.

[00106] O (2-trietoxisililetil)bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano foi preparado pela adição de ácido tioacético ao divinilsilano. Em um balão de 1 L com três bocas, equipado com bastão de agitação magnéti-

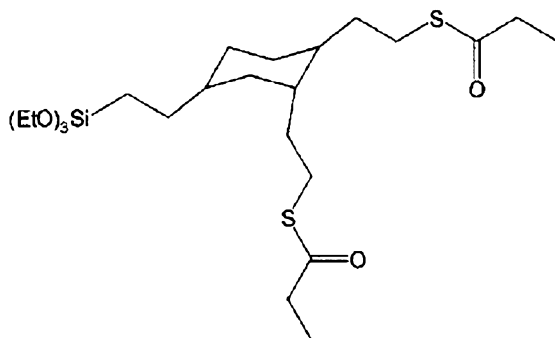
ca, medidor/controlador de temperatura, capa de aquecimento, funil de adição, condensador, entrada de ar e um neutralizador de hidróxido de sódio, carregou-se o ácido tioacético (210 gramas, 2,71 moles). O (2-trietoxisililetil)divinilciclo-hexano (400 gramas, 1,23 mol) foi adicionado vagarosamente durante um período de 30 minutos e em temperatura ambiente através de um funil de adição. A reação foi do tipo exotérmica. A temperatura da mistura aumentou para 94,6°C. A mistura foi agitada por 2,5 horas e, a seguir esfriada a 38,8°C. Com o acréscimo de ácido tioacético adicional (10 gramas, 0,13 mol), observou-se uma reação levemente exotérmica. A mistura de reação foi agitada durante o período noturno (18 horas) em temperatura em torno de 25°C. A análise indicou que a mistura de reação possuía menos que 2 por cento em ácido tioacético. Sua pureza total foi de 91 por cento. A mistura de reação foi ainda purificada por uma destilação, utilizando um aparelho de Kugel sob pressão reduzida.

[00107] O intermediário dimercaptosilano foi preparado removendo os grupos acetila do (2-trietoxisililetil)bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano. Em um balão de 5 L com três bocas, equipado com bastão de agitação magnética, medidor/controlador de temperatura, capa de aquecimento, funil de adição, cabeça para destilação e condensador, 10 pratos de coluna tipo Oldershaw e entrada de nitrogênio foram carregados (2-trietoxisililetel)bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano (2000 gramas, 4,1 moles), etanol (546,8 gramas, 11,8 moles) e etóxido de sódio em etanol (108 gramas de um etóxido de sódio a 21% em etanol). O pH da mistura de reação foi em torno de 8. A mistura de reação foi aquecida a 88°C por 24 horas para remover o etilacetato e o etanol da mistura de reação. O etanol foi duas vezes (1 litro) adicionado à mistura e o pH dela aumentou para 10 com a adição de 21% de etóxido de sódio em etanol (21 gramas) e, foi novamente aquecido por mais 6,5 horas. A mistura da reação foi esfriada e então filtrada por

pressão. A mistura de reação foi redissolvida em uma temperatura abaixo de 95°C a 1 mmHg de pressão. O produto redissolvido foi filtrado para fornecer (2-trietoxisililetil)bis(2-mercaptoetil)ciclo-hexano (1398 gramas, 3,5 moles, 86% produção).

[00108] O (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxo-hexil) ciclo-hexano foi preparado pela acetilação do bismercaptosilano. Em um balão de 5 L com três bocas, equipado com bastão de agitação magnética, medidor/controlador de temperatura, banho de gelo/água, funil de adição e condensador, foram carregados (2-trietoxisililetil)bis(2-mercaptoetil)ciclo-hexano (1010,6 gramas, 2,56 moles), trietilamina (700 gramas, 6,93 moles) e cloreto de metileno (1000 gramas). O cloreto de propionila (473,8 gramas, 5,12 moles) foi adicionado à mistura de reação agitada durante um período de 1,5 horas. A temperatura da mistura de reação foi elevada para 50°C. Adicionou-se cloreto de propionila adicional (45,4 gramas, 0,49 mol). A mistura de reação foi filtrada e os sais foram misturados com 500 mL de cloreto de metileno e lavada três vezes com água destilada e duas vezes com solução de cloreto de sódio saturado. A fase orgânica foi desidratada com sulfato de magnésio anidro e então, redissolvida a 124°C, sob pressão reduzida para remover os componentes voláteis. O produto redissolvido (1196 gramas, 2,36 moles) foi analisado por GC/MS, RMN e LC e a produção foi de 92 por cento.

[00109] Um isômero de (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano tem a seguinte estrutura:



EXEMPLO 2 e 3

O Uso de Silanos na Formulação de Banda de Rodagem do Pneu de Baixa Resistência

[00110] Uma formulação modelo de banda de rodagem de pneu de baixa resistência, como descrita na tabela 1, e um procedimento de mistura foram utilizados para avaliar exemplos representativos de silanos da presente invenção. O silano do Exemplo 1 foi misturado como se segue em um misturador "B" BANBURY® (Farrell Corp.) com um volume de câmara de 103 cu. in, (1690 cc). A mistura da borracha foi realizada em duas etapas. O misturador foi ligado a uma taxa de 80 rpm e com água esfriada a 71°C. Os polímeros da borracha foram adicionados ao misturador e misturados por 30 segundos. A sílica e os outros ingredientes no "Masterbatch" 1 da tabela 1, com exceção do silano e os óleos, foram adicionados ao misturador e misturados por 60 segundos. A velocidade do misturador foi reduzida para 35 rpm e então, o silano e os óleos do Masterbatch 1 foram adicionados ao misturador e misturados por 60 segundos. Qualquer acúmulo de pó do gargalo do misturador foi acrescido à mistura e os ingredientes foram misturados até que a temperatura atingisse 149°C. Os ingredientes foram então misturados por um período adicional de 3 minutos e 30 segundos. A velocidade do misturador foi ajustada para manter a temperatura entre 152°C e 157°C. A borracha foi descartada (removida do misturador) e, uma lâmina foi formada em um conjunto de misturador de cilindro em temperaturas variando entre 85°C a 88°C e então, esfriadas em temperatura ambiente.

[00111] Na segunda etapa, o "Masterbatch" 1 foi recarregado no misturador. A velocidade do misturador foi de 80 rpm, a água de esfriamento foi ajustada a 71 °C e a pressão da batelada foi ajustada a 6 MPa. O Masterbatch 1 foi misturado por 30 segundos e então a temperatura do "Masterbatch" 1 foi trazida para 149°C; a seguir, a velocidade

do misturador foi reduzida para 32 rpm. O óxido de zinco e o ácido esteárico foram adicionados (Masterbatch 2) e a borracha foi misturada por 3 minutos e 20 segundos em temperaturas entre 152°C e 157°C. Durante esta mistura, o trimetilol propano foi adicionado (se necessário). Após a mistura, a borracha foi descartada (removida do misturador), uma lâmina foi formada em um conjunto de misturador de cilindros em temperaturas variando entre 85°C a 88°C e então, esfriadas a temperatura ambiente.

[00112] O “masterbatch” da borracha e as curas foram misturados em dois misturadores de cilindro de 15 cm x 33 cm, que foram aquecidos entre 48°C e 52°C. O enxofre e os aceleradores foram adicionados à borracha (Masterbatches 1&2) e completamente misturados nos cilindros, permitindo a formação da lâmina. A lâmina foi esfriada em condições ambientes por 24 horas antes de ser curada. A condição de cura foi de 160°C por 20 minutos.

[00113] Silanos do exemplo 1 foram utilizados na formulação da banda de rodagem do pneu, de acordo com o procedimento acima. O desempenho dos silanos preparados no exemplo 1 foi comparado ao desempenho de silanos produzidos a partir de técnicas anteriores, bis-(3-trietoxisilil-1-propil)dissulfeto (TESPD) e no exemplo comparativo A. Os procedimentos do teste foram descritos nos seguintes métodos ASTM:

Tempo de fixação	ASTM D1646
Tempo de Viscosidade	ASTM D1646
Reômetro de Disco Oscilatório (ODR)	ASTM D2084
Módulo de Armazenamento, Módulo de Perda,	ASTM D412 e D224
Tensão e Alongamento	
Abrasão DIN	Procedimento DIN 53516
Formação de Calor	ASTM D623
Porcentagem de Conj. Permanente	ASTM D623
Dureza Shore A	ASTM D2240

[00114] Os resultados deste procedimento estão tabulados abaixo na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo Número		Comp. B	Comp. C	Exem- plo 2.00	Exem- plo 3.00
Ingredientes	Unida- des				
Masterbatch 1					
SMR-10, borracha natural	phr	10,00	10,00	10,00	10,00
Budene 1207, polibutadieno	phr	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1, sSBR ext. do óleo	phr	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro-de-fumo	phr	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, sílica	phr	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, óleo de processo.	phr	6,37	6,37	6,37	6,37
Erucical H102, óleo de canola	phr	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexzone 7P, antiozonante	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Á prova de sol melhorado, cera	phr	2,50	2,50	2,50	2,50
Kadox 720C, óxido de zinco	phr	-	-	-	-
Industreno R, ácido esteárico	phr	-	-	-	-
Aktioplast ST, dispersador	phr	4,00	4,00	4,00	4,00
Silano TESP	phr	4,50	-	-	-
Exemplo Comparativo de Silano 1	phr	-	6,90	-	-
Exemplo Silano 2	phr	-	-	9,68	9,68
TMP	phr	2,50	2,50	2,50	-
Masterbatch 2					
Kadox 720C, óxido de zinco	phr	2,50	2,50	2,50	2,50
Industreno R, ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00
TMP	phr	-	-	-	2,50
Catalisadores					
Naugex MBT		0,10	0,10	0,10	0,10
Difenilguanidina		2,00	2,00	2,00	2,00
Delac S, CBS		2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre p/ marcadores de Borracha 167		2,20	2,20	2,20	2,20
Total	phr	256,30	258,69	261,47	261,47

Exemplo Número		Comp. B	Comp. C	Exem- plo 2.00	Exem- plo 3.00
Ingredientes	Unida- des				
Gravidade Específica	g/cm3	1,21	1,21	1,22	1,21
Propriedades Físicas					
Viscosidade Mooney a 100 °C ML1+3	Unid. mooney	69,60	55,80	55,90	52,70
Binário Mínimo (Mooney Baixo)	dNm	2,67	1,74	1,83	1,79
Binário Máximo (Mooney Alto)	dNm	19,31	18,17	19,89	19,40
Binário (Max-Min)	dNm	16,64	16,43	18,06	17,61
1.13 DNM RISE	min	1,30	1,50	1,15	0,98
2.26 DNM RISE	min	1,77	1,78	1,40	1,18
Cura, 160 °C durante 20 minutos					
T-10	min	1,65	1,70	1,37	1,15
T-40	min	2,50	2,27	2,01	1,65
T-95	min	13,36	15,00	19,80	17,62
Tempo de cura	min	20,00	20,00	20,00	20,00
50% Módulo	Mpa	1,40	1,57	1,57	1,50
100% Módulo	MPa	2,53	2,83	2,80	2,80
300% Módulo	MPa	12,20	11,87	12,23	12,80
Índice de Reforço		4,82	4,19	4,37	4,57
Tensão	MPa	16,80	15,30	15,93	17,13
Alongamento	%	425,20	406,40	410,40	416,90
M300 – M100		9,67	9,04	9,43	10,00
Durômetro Shore “A”	shore A	66,80	67,90	68,90	68,50
Rebote Zwick, Temperatura Ambien- te	Por cento	30,50	33,60	30,10	30,90
Rebote Zwick, 70 °C	Por cento	47,70	49,70	49,90	49,60
Rebote Delta, 70 C - RT	Por cento	17,20	16,10	19,80	18,70

[00115] Os dados da Tabela 1 mostram uma melhora no rebote delta, um indicador de tração melhorada e, no binário, um indicador de melhora no desgaste, ao mesmo tempo em que foram mantidas as

outras propriedades físicas e de processamento quando o trimetilol propano foi adicionado como um ativador.

EXEMPLOS 4 e 5

[00116] Os compostos de borracha descritos na tabela 2 foram preparados de acordo com os procedimentos dos exemplos 2 e 3. Os dados da tabela 2 mostram uma melhora no rebote delta em comparação aos exemplos comparativos D e E.

Tabela 2

Número do Exemplo		Comp. D	Comp. E	Exem- plo 4.00	Exem- plo 5.00
Ingredientes	Unida- des				
Masterbatch 1					
SMR-10, borracha natural	phr	10,00	10,00	10,00	10,00
Budene 1207, polibutadieno	phr	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1,sSBR ext.óleo	phr	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro-de-fumo	phr	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, silica	phr	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, óleo de proces- so	phr	6,37	6,37	6,37	6,37
Erucical H102, óleo de canola	phr	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexzone 7P, antiozonante	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00
À prova de sol melhorado, cera	phr	2,50	2,50	2,50	2,50
Kadox 720C, óxido de zinco	phr	-	-	2,50	-
Industreno R, ácido esteárico	phr	-	-	1,00	-
Aktioplast ST, dispersador	phr	4,00	4,00	4,00	4,00
Silano TESP	phr	4,50	-	-	-
Exemplo Comparativo de Silano 1	phr	-	6,90	-	-
Exemplo Silano 2	phr	-	-	9,68	9,68
TMP	phr	-	-	-	-

Número do Exemplo		Comp. D	Comp. E	Exem- plo 4.00	Exem- plo 5.00
Ingredientes	Unida- des				
Masterbatch 2					
Kadox 720C, óxido de zinco	phr	2,50	2,50	-	2,50
Industreno R, ácido esteárico	phr	1,00	1,00	-	1,00
TMP	phr	-	-	-	-
Catalisadores					
Naugex MBT		0,10	0,10	0,10	0,10
Difenil guanidina		2,00	2,00	2,00	2,00
Delac S, CBS		2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre p/ marcadores Borracha 167		2,20	2,20	2,20	2,20
Total	phr	253,80	256,20	258,97	258,97
Gravidade Específica	g/cm3	1,21	1,21	1,21	1,21

Número do Exemplo		Comp.	Comp.	Exem- plo	Exem- plo
		D	E	4.00	5.00
Ingredientes	Unida- des				
Propriedades Físicas					
Viscosidade Mooney 100 °C MLI+3	mooney un	75,50	67,10	61,20	60,60
Binário Mínimo (Mooney Baixo)	dNm	2,99	2,26	1,96	2,04
Binário Máximo (Mooney Alto)	dNm	18,52	17,40	17,55	17,82
Binário (Max-Min)	dNm	15,53	15,14	15,59	15,78
1.13 DNM RISE	min	0,80	1,97	1,39	1,80
2.26 DNM RISE	min	1,73	2,41	1,76	2,17
Cura 160 °C durante 20 minutos					
T-10	min	1,41	2,24	1,64	2,05
T-40	mín	3,09	3,12	2,37	2,81
T-95	min	11,20	10,87	12,23	12,22
Tempo de cura	min	20,00	20,00	20,00	20,00
50% Módulo	MPa	1,20	1,33	1,20	1,20
100% Módulo	MPa	2,00	2,40	2,10	2,17
300% Módulo	MPa	10,47	11,03	10,53	10,53
Índice de Reforço		5,24	4,60	5,01	4,86
Tensão	MPa	17,33	16,27	17,23	16,57
Alongamento	%	470,40	446,60	474,00	462,80
M300-M100		8,47	8,63	8,43	8,36
Durômetro Shore "A"	shore A	62,60	64,40	63,00	64,60
Rebote Zwick, Temp. Amb.	Por cen- to	32,00	35,00	33,20	31,60
Rebote Zwick, 70 °C	Por cen- to	47,70	50,40	50,00	48,60
Rebote Delta, 70C-RT	Por cen- to	15,70	15,40	16,80	17,00

EXEMPLO 6

[00118] O preparo de (2-trietoxisililetil)-bis-(3 -tia-4-oxoundecil)ciclohexano.

[00119] Este exemplo ilustra o preparo de um tiocarboxilato alcoxisi-

lano a partir de um silano contendo dois grupos vinila e um tioácido. Em um balão de 3 L com três bocas, equipado com bastão de agitação magnética, medidor/controlador de temperatura, capa de aquecimento, funil de adição, condensador, entrada de ar e um neutralizador de hidróxido de sódio foi carregado com ácido tio-octanóico (780,1 gramas, 4,87 moles). Ar foi borbulhado no tioácido pela entrada de ar, onde a sonda se manteve abaixo da superfície do tioácido. O (2-Trietoxisililetil)-divinilciclo-hexano (755,0 gramas, 2,31 moles) foi adicionado vagarosamente ao tioácido através de um funil de adição durante um período de 32 minutos. A adição teve início a uma temperatura de 22,3°C provocando uma reação levemente exotérmica que elevou a temperatura para 34,9°C. A mistura da reação foi então lentamente aquecida para 84,8°C durante 3 horas. O di-terc-butila peróxido (1,1 gramas) foi adicionado e agitado por 2 horas. O 2,2'-azoisobutironitrito (1,2 gramas, da Aldrich Chemical) foi adicionado e a mistura foi aquecida por 4,4 horas adicionais a 85°C. O ácido tio-octanóico (32,4 gramas) foi removido sob pressão reduzida (0,5 mmHg) e temperatura elevada a 167°C para fornecer 1472,1 gramas do produto. A análise RMN ^{13}C indicou que 95% da reação ocorreu entre o ácido tio-octanóico e os grupos vinila do (2-trietoxisililetil)divinilciclo-hexano.

EXEMPLO 7

Preparo do (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano

[00120] Este exemplo ilustra o preparo de um tiocarboxilato alcóxissilano a partir de um silano contendo dois grupos vinila e um tioácido. Um balão de 3 L com três bocas equipado com bastão de agitação magnética, medidor/controlador de temperatura, capa de aquecimento, funil de adição, condensador, entrada de ar e um neutralizador de hidróxido de sódio, foi carregado com ácido tiopropanóico (591,8 gramas, 6,49 moles). O ar foi borbulhado no tioácido através da entrada de ar, onde a sonda se manteve abaixo da superfície do tioácido. O (2-

Trietoxisililetil)-divinilciclo-hexano (1052,0 gramas, 3,22 moles) foi adicionado ao tioácido através de um funil de adição durante um período de 15 minutos. A adição teve início em temperatura a 21,0°C, provocando uma reação exotérmica que aumentou a temperatura para 86,7°C. Após 70 minutos, a mistura de reação foi então aquecida e mantida em torno de 86°C por 20 minutos adicionais. O 2,2'-azoisobutironitrila (1,2 gramas, da Aldrich Chemical) foi adicionado e a mistura foi novamente aquecida por uma hora a 86°C. O di-terc-butila peróxido (2,0 gramas) foi adicionado à mistura de reação e aquecido por 7 horas a 86°C. O ácido tiopropanóico foi removido sob pressão reduzida (0,5 mmHg) e a temperatura foi elevada a 70°C para fornecer o produto.

[00121] Embora a descrição acima apresente várias peculiaridades, isto não deve ser interpretado como limitações da invenção, mas meramente como exemplificações de suas modalidades preferidas. Os versados na técnica irão prever muitas outras modalidades dentro do escopo e espírito da invenção como definido pelas reivindicações acrescidas aqui.

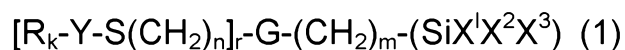
[00122] Nota-se que os exemplos antecedentes foram fornecidos meramente com o propósito de justificativa e não são destinados a ser interpretados como limitantes da presente invenção. Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência a modalidades exemplares é entendido que as palavras que foram aqui utilizadas são palavras de descrição e ilustração, e não palavras de limitação. Alterações podem ser feitas, dentro do alcance da reivindicação acrescida, como presentemente afirmada e como emendada, sem partir do escopo e do espírito da presente invenção em seus aspectos. Embora a presente invenção tenha sido aqui descrita com referência a vias, materiais e modalidades particulares, a presente invenção não pretende ser limitada a particularidades aqui descritas; ao invés disso, a presente in-

venção se estende a todas as estruturas, métodos e usos funcionalmente equivalentes, como as que estão presentes no escopo da reivindicação acrescida.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de pneu, caracterizada pelo fato de que é formada pela combinação de pelo menos:

um composto da fórmula 1:



na qual

cada ocorrência de Y é uma espécie polivalente $(Q)_zA(=E)$, o átomo (A) ligado ao heteroátomo insaturado (E) está ligado ao enxofre, que por sua vez está ligado, por meio de um grupo $-(CH_2)_nG(CH_2)_m-$ ao átomo de silício;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada de grupos compostos por hidrogênio de cadeia linear, cíclica ou grupos ramificados alquila, alquenila e grupos aralquila, com cada R contendo até 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G é independentemente selecionada de um grupo de hidrocarboneto trivalente ou polivalente de 3 a 30 átomos de carbono, derivados por substituição do alcano, alqueno ou aralcano ou um grupo heterocarboneto trivalente ou polivalente de 2 a 29 átomos de carbono com a condição que G tenha uma estrutura cíclica (em anel);

cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada de qualquer grupo hidrolisável de $-Cl$, $-Br$, R^1O- , $R^1C(=O)O-$, $R^1_2C=NO-$, R^1_2NO- ou R_2N- , em que cada R^1 é independentemente selecionado de grupos hidrogênio, alquila, alquenila, arila ou aralquila com cada R^1 possuindo até 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada de membros listados para R^1 e X^1 ;

cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do oxigênio, enxofre e $(-NR-)$;

cada ocorrência de A é independentemente selecionada do

carbono, enxofre, fósforo e sulfonila;

cada ocorrência de E é independentemente selecionada de oxigênio, enxofre e NR^1 ; e,

k é 1 a 2; m = 1 a 5; n = 1 a 5; r é de 2 a 4; z é de 0 a 2; com a condição que se A é fósforo, então k é 2;

pelo menos uma borracha vulcanizável selecionada das borrachas naturais, borrachas sintéticas de poli-isopreno, borrachas de poli-isobutileno, borrachas de polibutadieno e qualquer borracha de estireno-butadieno (SBR); e

uma carga ativa incluindo pelo menos uma das carga ativas de negro-de-fumo, sílicas, cargas à base de silício e óxidos metálicos apresentados em uma quantidade combinada de pelo menos 35 partes por peso para 100 partes por peso da borracha total vulcanizável, da qual pelo menos 10 partes por peso consiste de negro-de-fumo, sílica ou combinação dos mesmos; e

sendo que a composição do pneu é formulada para ser vulcanizável para formar um composto do componente do pneu possuindo uma Dureza Shore A maior que 40 e menor que 95 e uma temperatura de transição vítrea T_g ($E''_{\max}$) não inferior a -80°C e não superior a 0°C .

2. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que Y é selecionado de:

$-\text{C}(=\text{NR}^1)-$; $-\text{SC}(=\text{NR}^1)-$; $-\text{SC}(=\text{O})-$; $(-\text{NR}^1)\text{C}(=\text{O})-$; $(-\text{NR}^1)\text{C}(=\text{S})-$; $-\text{OC}(=\text{O})-$; $-\text{OC}(=\text{S})-$; $-\text{C}(=\text{O})-$; $-\text{SC}(=\text{S})-$; $-\text{C}(=\text{S})-$; $-\text{S}(=\text{O})-$; $-\text{S}(=\text{O})_2-$; $-\text{OS}(=\text{O})_2-$; $(-\text{NR})\text{S}(=\text{O})_2-$; $-\text{SS}(=\text{O})-$; $-\text{OS}(=\text{O})-$; $(-\text{NR}^1)\text{S}(=\text{O})-$; $-\text{SS}(=\text{O})_2-$; $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{O})-$; $-(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$; $-\text{P}(=\text{O})(-)_2$; $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{S})-$; $-(\text{S})\text{P}(=\text{S})-$; $-\text{P}(=\text{S})(-)_2$; $(-\text{NR}^1)_2\text{P}(=\text{O})-$; $(-\text{NR})(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$; $(-\text{O})(-\text{NR}^1)\text{P}(=\text{O})-$; $(-\text{O})(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$; $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-$; $-(\text{O})\text{P}(=\text{O})-$; $-(\text{NR}^1)\text{P}(=\text{O})-$; $(-\text{NR}^1)_2\text{P}(=\text{S})-$; $(-\text{NR}^1)(\text{S})\text{P}(=\text{S})-$; $(-\text{O})(-\text{NR}^1)\text{P}(=\text{S})-$; $(-\text{O})(\text{S})\text{P}(=\text{S})-$; $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-$; $-(\text{O})\text{P}(=\text{S})-$ e $(-\text{NR}^1)\text{P}(=\text{S})-$;

3. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que X^1 é selecionado de metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, fenóxi, benzilóxi, hidróxi, cloro e acetóxi, e X^2 e X^3 serem cada um independentemente selecionados de metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, fenóxi, benzilóxi, hidróxi, cloro e acetóxi, metila, etilpropila, isopropila, sec-butila, fenila, vinila, ciclo-hexila, butila, hexila, octila, laurila e octadecil.

4. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que G é uma estrutura derivável do vinilnorboreno, vinilciclo-hexeno, limoneno ou trivinilciclo-hexano.

5. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que G é uma estrutura derivável por trissubstituição do ciclopentano, tetra-hidrociclopentadieno, ciclo-hexano, ciclodecano, ciclododecano, qualquer um dos ciclododecenos, qualquer um dos ciclododecadienos, ciclo-heptano, qualquer um dos cicloheptenos ou qualquer um dos ciclo-heptadienos; cianurato trissubstituído, piperazina, ciclo-hexanona ou ciclo-hexenona.

6. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que G é uma estrutura derivável do benzeno trissubstituído, tolueno, mesitileno ou naftaleno,

7. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R é um dos grupos hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila, hexila, 2-etil-hexila, octila, dodecila, octadecila, ciclo-hexila, fenila, benzila, fenetila, metalila e alil.

8. Composição do pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do oxigênio, enxofre e NR^1 , A é carbono e E é independentemente selecionado de oxigênio, enxofre ou NR^1 .

9. Composição do pneu, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que Y é selecionado de $-C(=NR)-$, -

SC(=NR)-, -NR¹C(=NR¹)-, -C(=O)-, -SC(=O)-, -OC(=O)-, -NR¹C(=O)-, -C(=S)-, -NR¹C(=S)- e -SC(=S)-.

10. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que Y é -C(=O)-.

11. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que m é 2 a 4 e n é 1 a 4.

12. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de m é 2 a 4 e n é 2 a 4.

13. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de m é 2 e n é 2.

14. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de G é um hidrocarboneto substituído contendo pelo menos um anel e 1 a 18 átomos de carbono.

15. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de G é selecionada do ciclopentano substituído, ciclo-hexano, ciclo-heptano, ciclo-octano, ciclododecano e benzeno.

16. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de R é selecionada de um grupo alquila de cadeia linear de 1 a 8 átomos de carbono.

17. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de R é um de hidrogênio, metila, etila e propila.

18. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a soma dos átomos de carbono dos grupos R dentro da molécula é de 2 a 16.

19. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada ocorrência de G é selecionada de

um ciclo-hexano ou benzeno trissubstituído, R é um grupo alquila de cadeia linear possuindo de 1 a 8 átomos de carbono, $r = 2$ e $m = 1$ ou 2 , e $n = 1$ ou 2 .

20. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto é qualquer isômero de 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)benzeno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-hexil) benzeno, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-heptil) benzeno, 1-(2-tripropoxisililmetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)benzeno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxo-pentil) benzeno, 1-(2-dietoximetilsililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)benzeno, 4-(2-dimetiletoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil) benzeno, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(2-tia-3-oxo-pentil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(2-tia-3-oxo-pentil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(2-tia-3-oxo-pentil)ciclo-hexano, 4-(2-dietoximetilsililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano, 4-(2-dimetiletoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-pentil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxo-hexil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxononil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclohexano, 1-(2-trietoxisililetil)-2,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclo-hexano, 2-(2-trietoxisililetil)-1,4-bis-(3-tia-4-oxoundecil)ciclo-hexano, 4-(2-dimetilethoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxododecil)ciclo-hexano, 4-(2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3-tia-4-oxo-5-aza-5-metildodecil)ciclo-hexano, (2-trietoxisililetil)-1,2-bis-(3,5-ditia-4-oxododecil)ciclo-hexano, 1-(2-trietoxisililetil)-3,5-bis-(3-tia-4-oxopenil)mesitileno e 6-(2-trietoxisililpropil)-2,2-bis-(3-tia-4-oxo-

pentil)ciclo-hexanona e misturas derivadas.

21. Composição de pneu, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a carga ativa e o composto são combinados para formar uma composição de carga livre de fluidez antes da combinação com pelo menos uma borracha vulcanizável.

22. Pneu com pelo menos um componente, caracterizada pelo fato de que compreende a composição de pneu curado, obtida da composição de pneu, como definida na reivindicação 1.