



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

(11) PI 0707318-6 B1

(22) Data do Depósito: 09/01/2007

(45) Data de Concessão: 06/03/2018



(54) Título: MISTURAS DE BORRACHA, SEUS USOS E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO, E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO

(51) Int.Cl.: C07F 7/08; C08K 5/548; C08K 5/549

(52) CPC: C07F 7/0834, C08K 5/548, C08K 5/549

(30) Prioridade Unionista: 28/01/2006 DE 10 2006 004 062.7

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH

(72) Inventor(es): ANDRE HASSE; KARSTEN KORTH; INGO KIEFER; SUSANN WITZSCHE; PHILIPP ALBERT; OLIVER KLOCKMANN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURAS DE BORRACHA, SEUS USOS E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO, E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO"**.

[001] A presente invenção se refere a misturas de borracha, a seu preparo e a seu uso.

[002] Sabe-se que compostos de organossilício contendo enxofre hidrolisáveis são capazes de reagir com cargas contendo grupos hidróxi, por exemplo, silicatos, carbonatos, vidros e óxidos de metal naturais e sintéticos. Eles são usados aqui para modificação de superfície e para promover a adesão. A indústria de processamento de borracha usa os mesmos como agentes de acoplamento entre a carga de reforço e o polímero usado (DE2141159, DE2212239, DE19544469A1, US3978103, US4048206, EP784072A1).

[003] Além disso, sabe-se que o uso de agentes de acoplamento de silano comercialmente disponíveis tendo três substituintes alquilóxi sobre o átomo de silício (DE 22 55 577), por exemplo, tetrassulfeto de bis[3-trietóxi-sililpropila] ou dissulfeto de bis[3-trietóxi-sililpropila], leva à liberação de quantidades consideráveis de álcool durante e após acoplamento à carga. Uma vez que silanos trimetóxi- e trietóxi-substituídos são geralmente usados, os álcoois correspondentes, metanol e etanol, são liberados no curso da aplicação (por exemplo, página 18 em Berkemeier, D.; Hader, W.; Rinker, M.; Heiss, G., *Mixing of silica compounds from the viewpoint of a manufacturer of internal mixers*, Gummi, Fasern, Kunststoffe (2001), 54(1), 17-22).

[004] Além disso, sabe-se que silanos metóxi-substituídos têm maior atividade de hidrólise do que silanos etóxi-substituídos. Silanos etóxi-substituídos têm maior atividade de hidrólise do que silanos alcóxi-substituídos de cadeia longa ou ramificada tendo mais de 2 átomos de carbono (E. R. Pohl, F. D. Osterholtz *J. Adhesion Sci. Technology*

6(1) 1992, 127-149). Eles são, portanto, capazes de acoplamento mais rápido à carga e uso de silanos metóxi- e etóxi-substituídos, portanto, tem sido, até o momento, essencial por razões econômicas.

[005] Uma desvantagem considerável no uso de agentes de acoplamento de alcóxi silano, especificamente de agentes de acoplamento de polissulfeto de bis(trialcóxi-sililalquila), é a liberação de quantidades estequiométricas de álcoois voláteis, tais como metanol e etanol, no ambiente durante e após acoplamento do alcóxi-silano à carga.

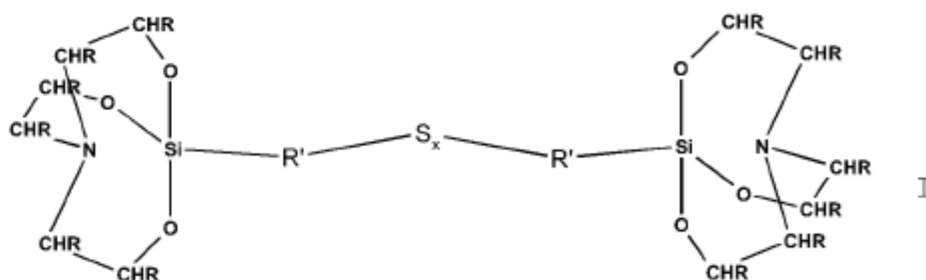
[006] Outra desvantagem no uso de agentes de acoplamento de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) é a limitação sobre a temperatura de mistura para misturas de borracha para a faixa de temperatura de 140 a 165 °C (H.D Luginsland, "A Review on the chemistry and the reinforcement of the silica-silane filler system for rubber applications, Shaker Verlag, Aachen 2002, página 34).

[007] A US 6.433.206, DE 25 42 534 C3, DE 24 05 758 C3 e DE 27 12 866 A1 descrevem silatranos contendo polissulfeto. Eles podem ser usados como aditivos de reforço em misturas de borracha compreendendo cargas silicáticas.

[008] É um objetivo da presente invenção proporcionar misturas de borracha as quais, com pequenas quantidades de co-acelerador, exibem comportamento de vulcanização muito bom.

[009] A invenção proporciona misturas de borracha compreendendo:

- (a) pelo menos uma borracha,
- (b) uma carga,
- (c) um composto de organossilício de fórmula geral I,



onde R é idêntico ou diferente e é H, uma C₁-C₁₂-alquila de cadeia cíclica, reta ou ramificada, de preferência C₁-C₈-alquila, particularmente de preferência C₁-C₈-alquila, um grupo carbóxi (-COOH), um grupo arila não substituído ou substituído, de preferência um grupo fenila ou um grupo aralquila não substituído ou substituído,

[0010] R' é idêntico ou diferente e é um grupo C₁-C₃₀, de preferência C₁-C₂₀, particularmente de preferência C₂-C₂₀, muito particularmente de preferência C₃-C₁₅, extremamente de preferência C₄-C₁₅, hidrocarboneto divalente ramificado ou não ramificado, saturado ou insaturado, alifático, aromático ou alifático/aromático misturado,

[0011] x é um comprimento médio de cadeia de 1 a 10,

(d) de 0,3 a 5% em peso, de preferência de 0,3 a 4% em peso, particularmente de preferência de 0,3 a 3% em peso, muito particularmente de preferência de 0,5 a 2,5% em peso, de acelerador de borracha, com base na borracha usada, selecionado do grupo das tia-zóis, sulfenamidas, tiurames, tiouréias, tiocarbonatos e ditiocarbamatos e

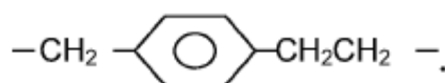
(e) uma quantidade igual a ou menos do que 1,5% em peso, de preferência menos de 1% em peso, particularmente de preferência menos de 0,5% em peso, com base na borracha usada, de co-acelerador, selecionado do grupo das guanidinas e aldeidaminas.

[0012] Em uma modalidade, a mistura de borracha pode compreender nenhum co-acelerador.

[0013] Em outra modalidade, a mistura de borracha pode compreender de 0,1 a 1% em peso de co-acelerador.

[0014] As quantidades que podem ser usadas dos compostos de organossilício da fórmula I podem ser de 0,1 a 50% em peso, de preferência de 0,1 a 25% em peso, particularmente de preferência de 1 a 15% em peso, muito particularmente de preferência de 3 a 10% em peso, com base na quantidade da borracha usada (phr).

[0015] R' pode ser CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH(CH₃), CH₂CH(CH₃), CH(CH₃)CH₂, C(CH₃)₂, CH(C₂H₅), CH₂CH₂CH(CH₃), CH(CH₃)CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃)CH₂ ou



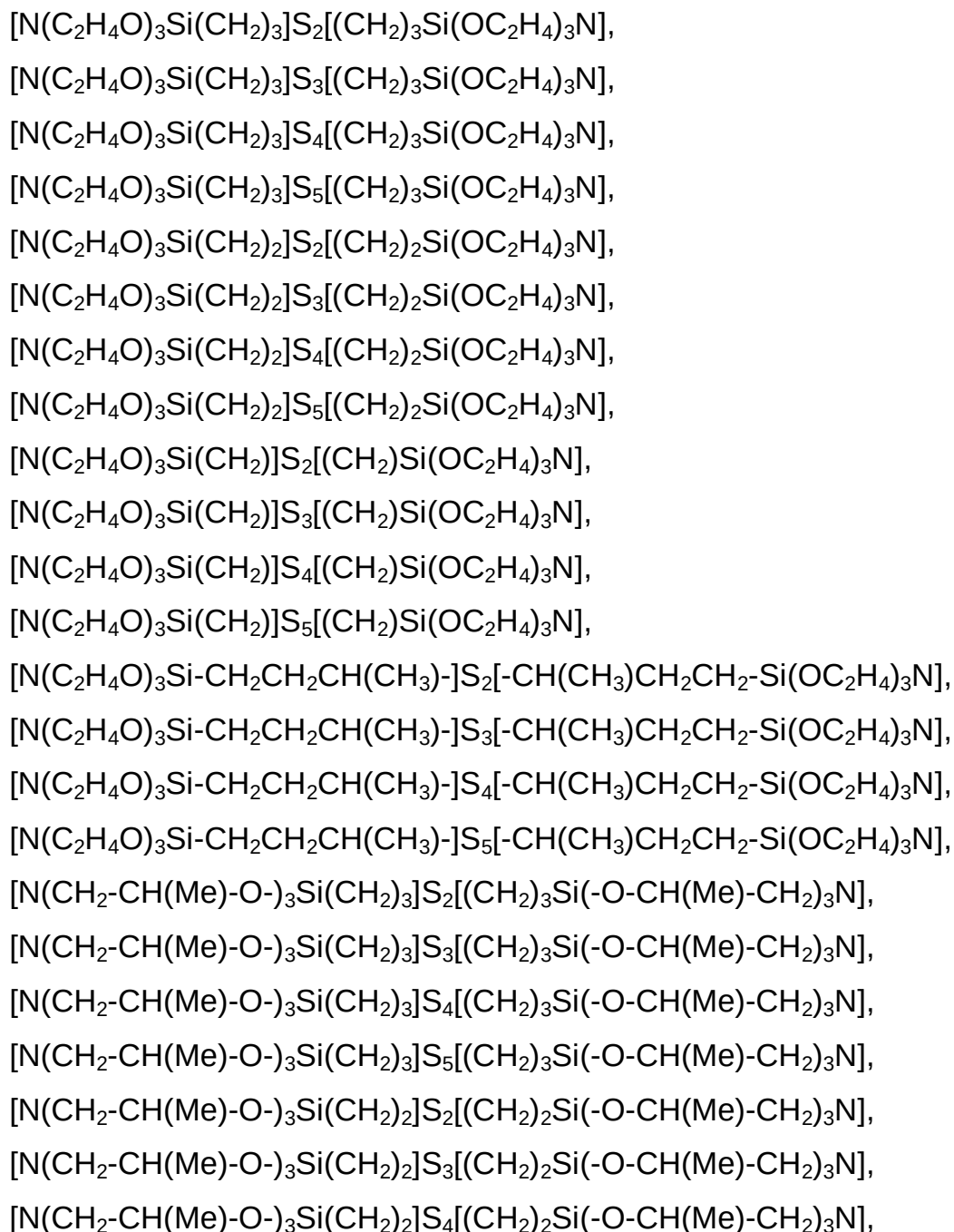
[0016] Compostos de organossilício da fórmula geral I podem ser misturas compostas de compostos de organossilício da fórmula geral I.

[0017] Compostos de organossilício da fórmula geral I podem ser misturas compostas de compostos de organossilício da fórmula geral I os quais têm diferentes valores de x.

[0018] O índice x aqui é o comprimento médio da cadeia de enxofre na mistura de substâncias e pode ser de 1,1 a 5, de preferência de 1,5 a 4,5, particularmente de preferência de 3 a 4 e, respectivamente, de 1,8 a 3, muito particularmente de preferência de 3,5 a 3,8 e, respectivamente, de 1,9 a 2,6. A proporção de compostos S2 em misturas dos compostos de organossilício da fórmula geral I pode ser mais de 50% em peso, de preferência mais de 60% em peso, particularmente de preferência mais de 70% em peso, muito particularmente de preferência mais de 80% em peso, com base na quantidade de composto de organossilício usado da fórmula geral I. A proporção de compostos S3 em misturas dos compostos de organossilício da fórmula geral I pode ser de 0,5 a 60% em peso, de preferência de 1 a 50% em peso, particularmente de preferência de 1 a 45% em peso, muito particularmente de preferência de 1 a 40% em peso, com base na quantidade de composto de organossilício usado da fórmula geral I. A proporção

de compostos S4 em misturas dos compostos de organossilício da fórmula geral I pode ser mais de 0,5% em peso, de preferência mais de 5% em peso, particularmente de preferência mais de 9% em peso, muito particularmente de preferência mais de 15% em peso, extremamente de preferência mais de 25% em peso, com base na quantidade de composto de organossilício usado da fórmula geral I.

[0019] Compostos de organossilício da fórmula I podem ser:



$[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si(CH_2)_2]S_5[(CH_2)_2Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si(CH_2)]S_2[(CH_2)Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si(CH_2)]S_3[(CH_2)Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si(CH_2)]S_4[(CH_2)Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si(CH_2)]S_5[(CH_2)Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_2[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_3[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_4[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(Me)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_5[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(Me)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_3]S_2[(CH_2)_3Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_3]S_3[(CH_2)_3Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_3]S_4[(CH_2)_3Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_3]S_5[(CH_2)_3Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_2]S_2[(CH_2)_2Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_2]S_3[(CH_2)_2Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_2]S_4[(CH_2)_2Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)_2]S_5[(CH_2)_2Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)]S_2[(CH_2)Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)]S_3[(CH_2)Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)]S_4[(CH_2)Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si(CH_2)]S_5[(CH_2)Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_2[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_3[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(fenil)-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(fenil)-O)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_4[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-$

CH(fenil)-CH₂)₃N] ou

[N(CH₂-CH(fenil)-O-)₃Si-CH₂CH₂CH(CH₃)-]S₅[-CH(CH₃)CH₂CH₂-Si(-O-CH(fenil)-CH₂)₃N].

[0020] Condensados, isto é, oligo- e poli-siloxanos, podem ser formados a partir dos compostos de organossilício da fórmula I via adição de água. Os oligo- e poli-siloxanos podem ser obtidos via oligomerização ou co-oligomerização dos compostos de organossilício da fórmula geral I correspondentes via adição de água usando o procedimento e adição de aditivo conhecidos por aqueles versados na técnica nesse campo.

[0021] Os compostos de organossilício da fórmula I também podem ser misturas de compostos de organossilício da fórmula geral I com misturas de siloxanos oligoméricos ou poliméricos de compostos de organossilício da fórmula geral I.

[0022] A constituição das misturas dos compostos de organossilício da fórmula geral I pode ser determinada via espectroscopia por ressonância magnética nuclear, de preferência via espectroscopia por ressonância magnética nuclear ¹H, ¹³C e ²⁹Si. O comprimento médio de cadeia -S_x- nas misturas dos compostos de organossilício da invenção pode ser, de preferência, determinada via espectroscopia por ressonância magnética nuclear ¹H.

[0023] Os compostos de organossilício da fórmula I podem ter uma proporção molar (N/S) entre o teor analiticamente determinável de nitrogênio (N) e enxofre (S) de 2 (2/1) a 0,2 (2/10), de preferência de 1,33 (2/1,5) a 0,5 (2/4), particularmente de preferência de 1,11 (2/1,8) a 0,66 (2/3), muito particularmente de preferência de 1,05 (2/1,9) a 0,8 (2/2,5).

[0024] O teor médio de enxofre pode ser determinado analiticamente usando equipamento de LECO (LECO SC-144 DR), usando o método B da ASTM 6741-01.

[0025] O teor médio de nitrogênio pode ser determinado através do método de Kjeldahl ou usando uma análise elemental, tal como Carlo Erba EA 1108 (combustão de substância e determinação N₂).

[0026] O ponto de fusão dos compostos de organossilício da invenção, determinável via calorimetria por exploração diferencial (DSC), pode ser de 50°C a 200°C, de preferência de 70°C a 180°C, particularmente de preferência de 90° a 170°C, muito particularmente de preferência de 110°C a 160°C.

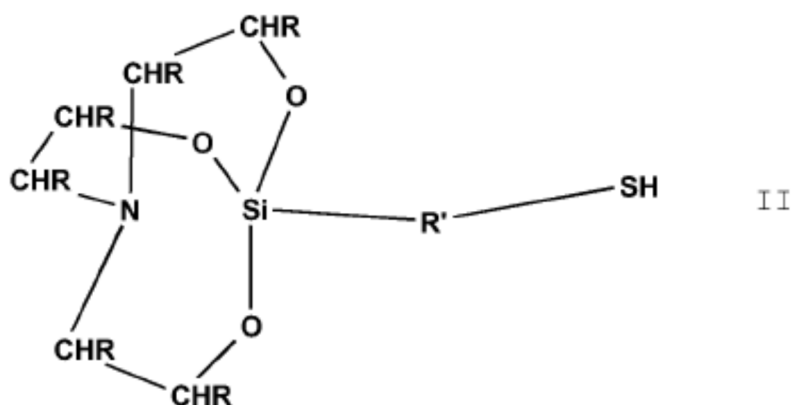
[0027] O ponto de fusão pode ser definido como o pico da curva de fusão.

[0028] A faixa de fusão das misturas de compostos de organossilício, determinável via calorimetria por exploração diferencial, pode ser de 30°C a 220°C, de preferência de 50°C a 200°C, particularmente de preferência de 70° a 180°C, muito particularmente de preferência de 90°C a 180°C.

[0029] A faixa de fusão pode ser definida como a faixa de temperatura entre a temperatura de pico inicial e a temperatura de pico final durante uma medição por DSC.

[0030] Os compostos de organossilício da fórmula geral I podem compreender, como componentes subsidiários, quantidades de menos de 10% em peso, de preferência menos de 8% em peso, particularmente de preferência menos de 5% em peso, muito particularmente de preferência menos de 3% em peso, de compostos os quais têm átomos de silício substituídos por grupos alquilóxi (alquila-O-).

[0031] Os compostos de organossilício da fórmula geral I podem compreender menos de 15% em peso, de preferência menos de 12% em peso, particularmente de preferência menos de 8% em peso, muito particularmente de preferência menos de 5% em peso, de compostos da fórmula geral II:



onde R e R' são conforme definido acima.

[0032] Os compostos de organossilício usados da fórmula geral I podem compreender menos de 10% em peso, de preferência menos de 8% em peso, particularmente de preferência menos de 5% em peso, muito particularmente de preferência menos de 3% em peso, de íons de cloreto (Cl⁻).

[0033] A forma na qual os compostos de organossilício da fórmula I são adicionados ao processo de mistura pode ser a forma pura ou mesmo absorvidos sobre um veículo orgânico ou inorgânico inerte ou mesmo pré-reagidos com um veículo orgânico ou inorgânico. Materiais-veículo preferidos podem ser sílicas precipitadas ou fumegadas, ceras, termoplásticos, silicatos naturais ou sintéticos, óxidos naturais ou sintéticos, tal como óxido de alumínio, ou negros-de-fumo. Outra forma na qual os compostos de organossilício da fórmula I podem ser adicionados ao processo de mistura é pré-reagidos com a carga a ser usada.

[0034] Ceras preferidas podem ser ceras com pontos de fusão, faixas de fusão ou faixas de amolecimento de 50° a 200°C, de preferência de 70° a 180°C, particularmente de preferência de 90° a 150°C, muito particularmente de preferência de 100° a 120° C.

[0035] As ceras usadas podem ser ceras olefínicas.

[0036] As ceras usadas podem conter cadeias de hidrocarboneto saturado e insaturado.

[0037] As ceras usadas podem compreender polímeros ou oligômeros, de preferência SBR em emulsão e/ou SBR em solução.

[0038] As ceras usadas podem compreender alcanos de cadeia longa e/ou ácidos carboxílicos de cadeia longa.

[0039] As ceras usadas podem compreender acetato de etileno- vinila e/ou álcoois polivinílicos.

[0040] A forma na qual os compostos de organossilício da fórmula I podem ser adicionados ao processo de mistura é uma mistura física com uma substância orgânica ou com uma mistura de substância orgânica.

[0041] A substância orgânica ou a mistura de substância orgânica pode compreender polímeros ou oligômeros.

[0042] Polímeros ou oligômeros podem ser polímeros ou oligômeros contendo heteroátomo, por exemplo, álcool etileno- vinílico e/ou álcoois polivinílicos.

[0043] Polímeros ou oligômeros podem ser elastômeros saturados ou insaturados, de preferência SBR em emulsão e/ou SBR em solução.

[0044] O ponto de fusão, faixa de fusão ou faixa de amolecimento da mistura composta de compostos de organossilício da fórmula I e de substância orgânica ou de uma mistura de substância orgânica pode ser de 50 a 200°C, de preferência de 70 a 180°C, particularmente de preferência de 70 a 150°C, muito particularmente de preferência de 70 a 130°C, extremamente de preferência de 90 a 110°C.

[0045] Cargas que podem ser usadas para as misturas de borra-cha da invenção são:

- Negros-de-fumo, tais como negros de chama, negros de forno, negros de gás ou negros térmicos. As áreas de superfície BET dos negros-de-fumo podem ser de 20 a 200 m²/g. Os negros-de-fumo podem, se apropriado, também conter heteroátomos, tal como Si.

- Sílicas amorfas, preparada, por exemplo, via precipitação de soluções de silicatos (sílicas precipitadas) ou hidrólise em chama de haletos de silício (sílicas fumegadas). As áreas de superfície das sílicas podem ser de 5 a 1000 m²/g, de preferência de 20 a 400 m²/g (área de superfície BET) e seus tamanhos primários podem ser de 10 a 400 nm. As sílicas podem, se apropriado, também tomar a forma de óxidos misturados com outros óxidos de metal, tais como óxidos de Al, óxidos de Mg, óxidos de Ca, óxidos de Ba, óxidos de Zn e óxidos de titânio.

- Silicatos sintéticos, tais como silicato de alumínio, silicatos de metal alcalino-terroso, tais como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com áreas de superfície BET de 20 a 400 m²/g e com diâmetros de partícula primários de 10 a 400 nm.

- Óxidos de alumínio naturais ou sintéticos e hidróxidos de alumínio naturais ou sintéticos.

- Carbonatos de cálcio naturais ou sintéticos, por exemplo, carbonato de cálcio precipitado.

- Silicatos naturais, tais como caulim e outras sílicas que ocorrem naturalmente.

- Fibra de vidro e produtos de fibra de vidro (esteiras, filamentos) ou micro-glóbulos de vidro.

[0046] Pode ser preferível usar sílicas amorfas preparadas via precipitação de soluções de silicatos (sílicas precipitadas) com áreas de superfície BET de 20 a 400 m²/g. As quantidades que podem ser usadas das sílicas amorfas são de 5 a 150 partes em peso com base, em cada caso, em 100 partes de borracha (phr).

[0047] As cargas mencionadas podem ser usadas sozinhas ou em uma mistura. Em uma modalidade particularmente preferida, as misturas de borracha podem compreender de 10 a 150 partes em peso de cargas de cor clara, se apropriado junto com de 0 a 100 partes em pe-

so de negro-de-fumo e também de 1 a 20 partes em peso de compostos de organossilício da fórmula I com base, em cada caso, em 100 partes em peso de borracha.

[0048] Materiais adequados para o preparo das misturas de borracha da invenção são não apenas borracha natural, mas também borrachas sintéticas. Borrachas sintéticas preferidas são descritas, à guisa de exemplo, em W. Hofmann, Kautschuktechnologie [Rubber technology], Genter Verlag, Stuttgart 1980. Borrachas sintéticas que podem ser usadas são, *inter alia*:

- polibutadieno (BR);
- poliisopreno (IR);
- copolímeros de estireno-butadieno (SBR), tal como um SBR em emulsão (E-SBR) ou SBR em solução (S-SBR). Os copolímeros de estireno-butadieno podem ter um teor de estireno de 1 a 60% em peso, de preferência de 2 a 50% em peso, particularmente de preferência de 10 a 40% em peso, muito particularmente de preferência de 15 a 35% em peso;
- cloropreno (CR);
- copolímeros de isobutileno-isopreno (IIR);
- copolímeros de butadieno-acrilonitrila cujos teores de acrilonitrila são de 5 a 60% em peso, de preferência de 10 a 50% em peso (NBR), particularmente de preferência de 10 a 45% em peso (NBR), muito particularmente de preferência de 19 a 45% em peso (NBR);
- borracha de NBR parcialmente hidrogenada ou totalmente hidrogenada (HNBR);
- copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM);
- borrachas acima mencionadas as quais também têm grupos funcionais, por exemplo, grupos carbóxi, grupos silanol ou grupos epóxi, por exemplo, NR epoxidada, NBR carbóxi-funcionalizada ou SBR silanol- (-SiOH) ou sililalcóxi-funcionalizada (-Si-OR);

ou uma mistura dessas borrachas. Borrachas de SSBR anionicamente polimerizadas (SBR em solução) cuja temperatura de transição do vidro está acima de -50°C e suas misturas com borrachas de dieno são de interesse particular para a produção de superfícies de rolamento de pneus automotivos.

[0049] As misturas de borracha da invenção podem compreender outros auxiliares de borracha, tais como aceleradores de reação, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, antiozonantes, auxiliares de processamento, plasticizantes, opacificantes, agentes de sopro, corantes, pigmentos, ceras, extensores, ácidos orgânicos, retardantes, óxidos de metal e também ativadores, tais como trietanolamina ou hexanotriol.

[0050] Outros auxiliares de borracha podem ser:

polietileno glicol e/ou polipropileno glicol e/ou polibutileno glicol com massas molares de 50 a 50 000 g/mol, de preferência de 50 a 20 000 g/mol, particularmente de preferência de 200 a 10 000 g/mol, muito particularmente de preferência de 400 a 6000 g/mol, extremamente de preferência de 500 a 3000 g/mol,

polietileno glicol com terminação hidrocarboneto $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^l}\text{-H}$ ou $\text{Alq-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^l}\text{-Alq}$,

polipropileno glicol com terminação hidrocarboneto $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y^l}\text{-H}$ ou $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y^l}\text{-Alq}$,

polibutileno glicol com terminação hidrocarboneto $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^l}\text{-H}$, $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y^l}\text{-H}$, $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^l}\text{-Alq}$ ou $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y^l}\text{-Alq}$,

onde a média de y^l é de 2 a 25, de preferência de 2 a 15, particularmente de preferência de 3 a 8 e de 10 a 14, muito particularmente de preferência de 3 a 6 e de 10 a 13 e Alq é um hidrocarboneto ramificado ou não ramificado, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado tendo de 1 a 35, de preferência de 4 a 25, particular-

mente de preferência de 6 a 20, muito particularmente de preferência de 10 a 20, extremamente de preferência de 11 a 14, átomos de carbono,

neopentil glicol $\text{HO-CH}_2\text{-C(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, pentaeritritol $\text{C(CH}_2\text{-OH)}_4$ ou trimetilolpropano $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-OH)}_3$ eterificado com polietileno glicol, eterificado com polipropileno glicol, eterificado com polibutileno glicol ou eterificado com uma mistura dos mesmos, onde o número de unidades repetidas de etileno glicol, propileno glicol e/ou butileno glicol nos poliálcoois eterificados pode ser de 2 a 100, de preferência de 2 a 50, particularmente de preferência de 3 a 30, muito particularmente de preferência de 3 a 15.

[0051] Para calcular a média de y^1 , a quantidade analiticamente determinável de unidades de polialquileno glicol pode ser dividida pela quantidade analiticamente determinável de -Alq [(quantidade de unidades de polialquileno glicol)/(quantidade de -Alq)]. À guisa de exemplo, espectroscopia por ressonância magnética nuclear ^1H e ^{13}C pode ser usada para determinar as quantidades.

[0052] As quantidades dos auxiliares de borracha podem ser quantidades conhecidas orientadas, inter alia, para a finalidade pretendida. Como uma função do auxiliar de processamento usado, as quantidades podem ser de 0,001 a 50% em peso, de preferência de 0,001 a 30% em peso, particularmente de preferência de 0,01 a 30% em peso, muito particularmente de preferência de 0,1 a 30% em peso, com base na borracha (phr).

[0053] As misturas de borracha da invenção podem ser misturas de borracha enxofre-vulcanizáveis.

[0054] As misturas de borracha da invenção podem ser misturas de borracha peroxidicamente reticuláveis.

[0055] Agentes de reticulação podem ser enxofre ou substâncias doadoras de enxofre. As quantidades de enxofre usadas podem ser de

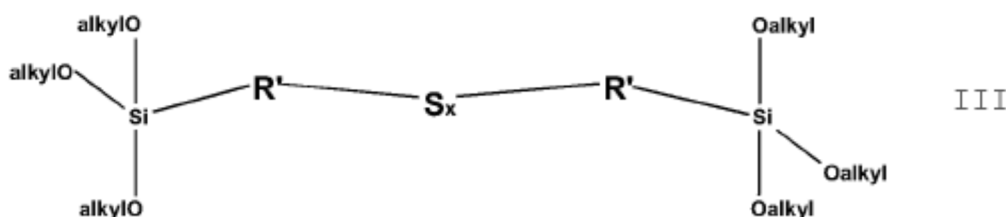
0,1 a 10% em peso, de preferência de 0,1 to 5% em peso, com base na borracha.

[0056] As seguintes substâncias podem ser usadas como acelerador de borracha: 2-mercaptobenzotiazol, dissulfeto de dibenzotiazila, mercaptobenzotiazol de zinco, 2-(morfolinotio)benzotiazol, diisopropilbenzotiazil-sulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, N,N-diciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida, benzotiazil-2-sulfenomorfolida, N-diciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, monossulfeto de tetrametiltirame, dissulfeto de tetrametiltirame, dissulfeto de tetraetiltirame, dissulfeto de tetrabutiltirame, dissulfeto de tetrabenziltirame, dissulfeto de tetraisobutiltirame, dissulfeto de N,N'-dimetil-N,N'-difeniltirame, dissulfeto de dipentametileno-tirame, tetra/hexassulfeto de dipentametileno-tirame, N,N'-etil-tiouréia, N,N'-dietiltiouréia, N,N'-difeniltiouréia, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N'-dimetiltiouréia, N,N'-dibutiltiouréia, N,N,N'-tributiltiouréia, dimetilditiocarbamato de zinco, dietilditiocarbamato de zinco, dibutilditiocarbamato de zinco, diisobutilditiocarbamato de zinco, dibenzilditiocarbamato de zinco, etilfenilditiocarbamato de zinco, pentametenoditiocarbamato de zinco, diisononilditiocarbamato de zinco, diamilditiocarbamato de zinco, dietilditiocarbamato de telúrio, dimetilditiocarbamato de cobre, dibutilditiocarbamato de cobre, dimetilditiocarbamato de bismuto, dietilditiocarbamato de cádmio, dietilditiocarbamato de selênio, pentametenoditiocarbamato de piperidina, dimetilditiocarbamato de níquel, dietilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel, diisobutilditiocarbamato de níquel, dibenzilditiocarbamato de níquel, diamilditiocarbamato de chumbo, dimetilditiocarbamato de sódio, dietilditiocarbamato de sódio, dibutilditiocarbamato de sódio, diisobutilditiocarbamato de sódio ou dibenzilditiocarbamato de sódio.

[0057] O co-acelerador usado pode compreender difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, o-tolilbiguanidina, N,N'-difenilguanidina, hexametile-

notetramina, condensados de acroleínas homólogas com bases aromáticas ou condensados de aldeídos com aminas.

[0058] A invenção também proporciona um processo para o preparo dos compostos de organossilício da fórmula I, caracterizado pelo fato de que compostos de organossilício da fórmula geral III:



Legenda da fórmula:

alquil

na qual R' é conforme definido acima e alquila é idêntica ou diferente e é um radical C1-C8 hidrocarboneto monovalente, de preferência metila, etila e propila,

são reagidos com compostos da fórmula geral IV:



na qual R é conforme definido acima, com eliminação de alquila-OH, e alquila-OH é removida da mistura de reação.

[0059] O processo da invenção para preparo dos compostos de organossilício pode ocorrer com ou sem catálise. A alquila-OH pode ser removida continuamente ou em batelada da mistura de reação.

[0060] Um alto teor de monômero (por exemplo, detectável via ^{29}RMN de Si ou HPLC) dos compostos da fórmula III usados como material de partida pode ter um efeito favorável sobre a constituição do produto e as propriedades do produto dos compostos de organossilício. Um alto teor de monômero corresponde a um baixo teor de siloxanos, os quais têm ligações Si-O-Si e os quais foram formados via hidrólise dos alcóxi-silanos da fórmula III com eliminação de álcool alquila-OH. O teor de monômero dos compostos da fórmula III no material de partida pode, de preferência, ser maior do que 50% em peso, parti-

cularmente de preferência maior do que 75% em peso, muito particularmente de preferência maior do que 85% em peso, extremamente de preferência maior do que 92,5% em peso.

[0061] Os compostos de organossilício da fórmula geral III podem ser compostos puros ou misturas de compostos.

[0062] Exemplos de compostos da fórmula geral IV podem ser:

trietanolamina $N(CH_2-CH_2-O-H)_3$,

triisopropanolamina $N(CH_2-CH(CH_3)-O-H)_3$ ou

$[HO-CH(fenil)CH_2]_3N$.

[0063] Um baixo teor de água dos compostos da fórmula IV usados pode ter um efeito favorável sobre a constituição e as propriedades de produto dos compostos de organossilício. O teor de água pode, de preferência, ser menor do que 5% em peso, particularmente de preferência menor do que 1,5% em peso, muito particularmente de preferência menor do que 0,75% em peso, extremamente de preferência menor do que 0,3% em peso.

[0064] Catalisadores contendo metal ou sem metal podem ser usados como catalisador no processo da invenção.

[0065] Hidróxidos de metal alcalino podem ser usados como catalisador no processo da invenção. Hidróxidos de metal alcalino preferidos podem ser LiOH, NaOH, KOH e CsOH.

[0066] Alcóxidos podem ser usados como catalisador no processo da invenção. Alcóxidos preferidos podem ser alcóxidos de metal alcalino e alcóxidos de alumínio. Alcóxidos de metal alcalino preferidos podem ser LiOMe e LiOEt, NaOMe, NaOEt, $NaOC_3H_7$, KOMe, KOEt e KOC_3H_7 ,

[0067] Compostos dos 3º-7º grupos, dos 13º-14º grupos e/ou do grupo dos lantanóides podem ser usados como catalisadores contendo metal.

[0068] Compostos de metal de transição podem ser usados como

catalisadores contendo metal.

[0069] Os catalisadores contendo metal podem ser compostos de metal, tais como cloretos de metal, óxidos de metal, oxicloretos de metal, sulfetos de metal, sulfocloretos de metal, alcoolatos de metal, tiolatos de metal, oxialcoolatos de metal, amidas de metal, imidas de metal ou compostos de metal de transição tendo múltiplos ligantes ligados.

[0070] À guisa de exemplo, compostos de metal que podem ser usados são:

haletos, amidas ou alcoolatos do 3º grupo principal ($M^{3+} = B, Al, Ga, In, Tl$: $M^{3+}(OMe)_3$, $M^{3+}(OEt)_3$, $M^{3+}(OC_3H_7)_3$, $M^{3+}(OC_4H_9)_3$,

haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes de substituinte mencionadas tendo múltiplos ligantes ligados sobre compostos do grupo dos lantanóides (terras raras, número de 58 a 71 na Tabela Periódica dos Elementos),

haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes de substituinte mencionadas tendo múltiplos ligantes ligados sobre compostos do 3º grupo de transição ($M^{3+} = Sc, Y, La$: $M^{3+}(OMe)_3$, $M^{3+}(OEt)_3$, $M^{3+}(OC_3H_7)_3$, $M^{3+}(OC_4H_9)_3$, $cpM^{3+}(Cl)_2$, $cpM^{3+}(OMe)_2$, $cpM^{3+}(OEt)_2$, $cpM^{3+}(NMe_2)_2$ onde cp = ciclopentadienila),

haletos, sulfetos, amidas, tiolatos ou alcoolatos do 4º grupo principal ($M^{4+} = Si, Ge, Sn, Pb$: $M^{4+}(OMe)_4$, $M^{4+}(OEt)_4$, $M^{4+}(OC_3H_7)_4$, $M^{4+}(OC_4H_9)_4$; $M^{2+} = Sn, Pb$: $M^{2+}(OMe)_2$, $M^{2+}(OEt)_2$, $M^{2+}(OC_3H_7)_2$, $M^{2+}(OC_4H_9)_2$), dilaurato de estanho, diacetato de estanho, $Sn(OBu)_2$,

haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes de substituinte mencionadas tendo múltiplos ligantes ligados sobre compostos do 4º grupo de transição ($M^{4+} = Ti, Zr, Hf$: $M^{4+}(F)_4$, $M^{4+}(Cl)_4$, $M^{4+}(Br)_4$, $M^{4+}(I)_4$, $M^{4+}(OMe)_4$, $M^{4+}(OEt)_4$, $M^{4+}(OC_3H_7)_4$, $M^{4+}(OC_4H_9)_4$, $cp_2Ti(Cl)_2$, $cp_2Zr(Cl)_2$, $cp_2Hf(Cl)_2$, $cp_2Ti(OMe)_2$, $cp_2Zr(OMe)_2$, $cp_2Hf(OMe)_2$, $cpTi(Cl)_3$, $cpZr(Cl)_3$, $cpHf(Cl)_3$,

cpTi(OMe)₃, cpZr(OMe)₃, cpHf(OMe)₃, M⁴⁺(NMe₂)₄, M⁴⁺(NEt₂)₄, M⁴⁺(NHC₄H₉)₄,

haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcooolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes de substituinte mencionadas tendo múltiplos ligantes ligados sobre compostos do 5º grupo de transição (M⁵⁺, M⁴⁺ ou M³⁺ = V, Nb, Ta: M⁵⁺(OMe)₅, M⁵⁺(OEt)₅, M⁵⁺(OC₃H₇)₅, M⁵⁺(OC₄H₉)₅, M³⁺O(OMe)₃, M³⁺O(OEt)₃, M³⁺O(OC₃H₇)₃, M³⁺O(OC₄H₉)₃, cpV(OMe)₄, cpNb(OMe)₃, cpTa(OMe)₃, cpV(OMe)₂, cpNb(OMe)₃, cpTa(OMe)₃),

haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcooolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes de substituinte mencionadas tendo múltiplos ligantes ligados sobre compostos do 6º grupo de transição (M⁶⁺, M⁵⁺ ou M⁴⁺ = Cr, Mo, W: M⁶⁺(OMe)₆, M⁶⁺(OEt)₆, M⁶⁺(OC₃H₇)₆, M⁶⁺(OC₄H₉)₆, M⁶⁺O(OMe)₄, M⁶⁺O(OEt)₄, M⁶⁺O(OC₃H₇)₄, M⁶⁺O(OC₄H₉)₄, M⁶⁺O₂(OMe)₂, M⁶⁺O₂(OEt)₂, M⁶⁺O₂(OC₃H₇)₂, M⁶⁺O₂(OC₄H₉)₂, M⁶⁺O₂(OSiMe₃)₂) ou

haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcooolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes de substituinte mencionadas tendo múltiplos ligantes ligados sobre compostos do 7º grupo de transição (M⁷⁺, M⁶⁺, M⁵⁺ ou M⁴⁺ = Mn, Re: M⁷⁺O(OMe)₅, M⁷⁺O(OEt)₅, M⁷⁺O(OC₃H₇)₅, M⁷⁺O(OC₄H₉)₅, M⁷⁺O₂(OMe)₃, M⁷⁺O₂(OEt)₃, M⁷⁺O₂(OC₃H₇)₃, M⁷⁺O₂(OC₄H₉)₃, M⁷⁺O₂(OSiMe₃)₃, M⁷⁺O₃(OSiMe₃), M⁷⁺O₃(CH₃)).

[0071] Os compostos de metal e compostos de metal de transição podem ter um sítio de coordenação sobre o metal.

[0072] Outros catalisadores que podem ser usados são compostos de metal e, respectivamente, compostos de metal de transição os quais são formados via a adição de água a compostos de metal hidrolisáveis ou a compostos de metal de transição hidrolisáveis.

[0073] À guisa de exemplo, alcóxidos de titânio podem ser usados como catalisadores contendo metal.

[0074] Em uma modalidade particular, alcóxidos de titânio, tais como ortotitanato de tetra-n-butila, ortotitanato de tetraetila, ortotitanato de tetra-n-propila ou ortotitanato de tetraisopropila, podem ser usados como catalisadores.

[0075] Ácidos orgânicos podem ser usados como catalisadores sem metal.

[0076] Exemplos de ácidos orgânicos que podem ser usados são ácido trifluoroacético, ácido trifluorometano-sulfônico ou ácido p-tolueno-sulfônico, haletos de tetraalquilfosfônio ou compostos de trialquilamônio $R_3NH^+X^-$.

[0077] Bases orgânicas podem ser usadas como catalisadores sem metal.

[0078] Bases orgânicas que podem ser usadas são aminas, por exemplo, alquilaminas, dialquilaminas ou trialquilaminas, arilaminas, heterociclos substituídos ou não substituídos, por exemplo, DABCO, diisopropilanilina, piridina ou DMAP (4-dimetilaminopiridina).

[0079] O processo da invenção pode ser realizado em pressão atmosférica ou em pressão reduzida.

[0080] O processo da invenção pode, de preferência, ser realizado em de 0,1 a 60 kPa(1 a 600 mbar), particularmente de preferência em de 0,5 a 40 kPa(5 a 400 mbar), muito particularmente de preferência em de 0,5 a 20 kPa(5 a 200 mbar).

[0081] O processo da invenção pode ser realizado em temperaturas $> 25^\circ\text{C}$.

[0082] O processo da invenção pode ser realizado na faixa de temperatura de 80°C a 200°C , de preferência de 100°C a 180°C , particularmente de preferência de 110°C a 160°C .

[0083] Antes ou durante a reação, a mistura de reação pode receber adições de substâncias as quais promovem o transporte de água do produto via formação de misturas azeotrópicas. As substâncias cor-

respondentes podem ser compostos cíclicos ou alifáticos de cadeia reta, aromáticos, aromáticos-alifáticos misturados, éteres, álcoois ou ácidos. À guisa de exemplo, é possível usar hexano, ciclohexano, benzeno, tolueno, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etileno glicol, tetrahidrofurano, dioxano, ácido fórmico, ácido acético, acetato de etila ou dimetilformamida.

[0084] A reação pode ser realizada continuamente ou em batelada.

[0085] No processo da invenção para preparo dos compostos de organossilício da fórmula I, o álcool alquila-OH correspondendo ao substituinte (alquila-O)- na fórmula III, pode ser usado como solvente, a temperatura pode ser de 0 a 100°C, de preferência de 10 a 80°C, particularmente de preferência de 20 a 80°C e um hidróxido de metal alcalino pode ser usado como catalisador.

[0086] Uma quantidade de hidróxidos de metal alcalino a qual é menos de 10% em peso, de preferência menos de 5% em peso, particularmente de preferência menos de 2% em peso, extremamente de preferência menos de 1% em peso, com base no peso do composto usado da fórmula geral III, pode ser usada como catalisador.

[0087] A condução do processo da invenção para preparo dos compostos de organossilício da fórmula I pode ser tal que o produto obtido compreende um sólido que pode ser filtrado do solvente usado e que o líquido de origem produzido durante o processo de precipitação é reciclado de forma a permitir uso em uma reação fresca para proporcionar compostos da fórmula I. Isso pode aumentar o rendimento global e reduzir a quantidade de resíduo.

[0088] No processo da invenção para preparo dos compostos de organossilício da fórmula I, remoção do álcool alquila-OH liberado durante o processo de transesterificação pode ocorrer via filtração e/ou destilação do produto resultante, somente após a reação ter termina-

do. O processo de destilação pode, de preferência, ser realizado *in vacuo* e em uma temperatura elevada, de preferência $>80^{\circ}\text{C}$, particularmente de preferência $>100^{\circ}\text{C}$, muito particularmente de preferência $>120^{\circ}\text{C}$.

[0089] No processo da invenção, para compostos de organossilício da fórmula geral I onde R é H, R' é $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$, x é de 1,5 a 2,8, uma alquila-OH pode ser usada como solvente.

[0090] No processo da invenção, é possível adicionar aditivos antes de, durante ou após a reação da mistura de reação. Os aditivos podem, de preferência, ser adicionados antes à reação. Os aditivos podem reduzir a alteração induzida termicamente ou através de uma via de radical livre no comprimento médio de cadeia -Sx-.

[0091] Os aditivos podem ser removedores de radical livre e estabilizantes conhecidos por aqueles versados na técnica.

[0092] Os aditivos podem ser aminas aromáticas secundárias monofuncionais ou oligofuncionais, fenóis substituídos monofuncionais ou oligofuncionais ou compostos mercapto-funcionais heterocíclicos.

[0093] Os aditivos podem ser IPPD (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 77PD (N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina), DTPD (uma mistura de diaril-p-fenilenodiaminas), N,N-difenil-p-fenilenodiamina, TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina), misturas de fenóis alquilados e aralquilados, SPH (fenol estirenado), BPH (2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol)), fenóis estericamente impedidos, BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, MBI (2-mercaptobenzimidazol), MMBI (4- e 5-metilmercaptobenzimidazol) ou ZMMBI (o sal de zinco de 4- ou 5-metilmercaptobenzimidazol).

[0094] No processo da invenção, após a reação ou mesmo como uma etapa final do processo, é possível adicionar compostos os quais melhoram o odor do produto. As substâncias adicionadas podem ser

capazes de entrar nas interações químicas ou físicas com compostos contendo enxofre. Os compostos adicionados podem ser compostos de epóxi ou outras substâncias capazes de reações com compostos de enxofre inorgânicos ou orgânicos.

[0095] O produto do processo pode ser usado à medida que ele descansa ou mesmo após separação para proporcionar compostos individuais ou frações isoladas.

[0096] Os compostos de organossilício da fórmula I podem ser usados como agentes de acoplamento entre materiais inorgânicos (isto é, glóbulos de vidro, vidro triturado, superfícies de vidro, fibras de vidro, metais, cargas óxidos, sílicas) e polímeros orgânicos (por exemplo, termocuras, termoplásticos ou elastômeros) ou como agentes de reticulação e modificadores de superfície para superfícies oxídicas. Os compostos organossilício da fórmula I podem ser usados como reagentes de acoplamento em misturas cheias de borracha, tais como superfícies de rolamento de pneus.

[0097] Os compostos de organossilício da fórmula I podem ser preparados e usados como sólidos, pó ou péletes, com vários tamanhos de partículas. Antes de seu uso, eles podem ser moídos, peneirados, comprimidos ou peletizados ou apenas determinadas frações da peneira podem ser usadas após separação em peneira. O uso de determinadas frações de peneira pode ser vantajoso para processamento ou propriedades da borracha.

[0098] A invenção proporciona um processo para preparo de misturas de borracha, caracterizado pelo fato de que:

- (a) pelo menos uma borracha,
- (b) uma carga,
- (c) um composto de organossilício de fórmula geral I,
- (d) de 0 a 5% em peso, de preferência de 0 a 4% em peso, particularmente de preferência de 0 a 3% em peso, muito particular-

mente de preferência de 0,5 a 2,5% em peso, de acelerador de borracha, com base na borracha usada, selecionado do grupo dos tiazóis, sulfenamidas, tiurames, tiouréias, tiocarbonatos e ditiocarbamatos e

(e) uma quantidade igual a ou menor do que 1,5% em peso, de preferência menos de 1% em peso, particularmente de preferência menos de 0,5% em peso, com base na borracha usada, de co-acelerador, selecionado do grupo das guanidinas e aldeidaminas

são misturados.

[0099] Adição dos compostos de organossilício da fórmula I e também adição das cargas e aditivos no processo de mistura pode ocorrer quando as temperaturas da composição são de 90 a 230°C, de preferência de 110 a 210°C, particularmente de preferência de 120 a 190°C. Os compostos de organossilício da fórmula I podem ser adicionados junto com outros auxiliares de borracha.

[00100] A mistura das borrachas com a carga, se apropriado com os auxiliares de borracha e com o composto de organossilício da invenção, pode ocorrer em dispositivos de mistura conhecidos, por exemplo, sobre rolos, em misturadores internos ou em extrusoras de mistura.

[00101] As misturas de borracha da invenção podem ser vulcanizadas em temperaturas de 90 a 230°C, de preferência de 110 a 210°C, particularmente de preferência de 120 a 190°C, se apropriado sob uma pressão de 1 a 20 mPa(10 a 200 bar).

[00102] As misturas de borracha da invenção podem ser usadas para a produção de moldagens, por exemplo, para a produção de pneus, incluindo pneus pneumáticos, superfícies de rolamento de pneus, protetores de cabo, mangueiras, correias acionadoras, correias transportadoras, revestimentos para rolos, solas de sapato, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

[00103] As misturas de borracha da invenção podem ser prepara-

das em temperaturas acentuadamente maiores do que aquelas para misturas com os agentes de acoplamento de polissulfeto de bis(trialcóxi-sililalquila) familiares, com simultâneo aperfeiçoamento nas propriedades de processamento e nos dados físicos.

[00104] As misturas de borracha da invenção têm a vantagem particular de que, a despeito de uma redução acentuada na quantidade de co-acelerador na mistura, comportamento de vulcanização muito bom é obtido, especificamente alta taxa de vulcanização com nível suficientemente baixo de risco de processamento.

[00105] Outra vantagem das misturas de borracha da invenção é que nenhum álcool de alta volatilidade, normalmente metanol ou etanol, é liberado dos compostos de organossilício da fórmula geral I resultantes. Acoplamento entre a carga e o polímero não é afetado adversamente, dessa forma. Acoplamento dos compostos de organossilício incorporados à carga óxido ocorre dentro de um período de tempo economicamente aceitável.

[00106] Os substituintes de silício não voláteis que podem ser clivados via hidrólise, por exemplo, trietanolamina ou triisopropanolamina, são hidrolisados em uma taxa suficiente e, pelo menos até algum grau, eliminados da estrutura de silano fundamental, o resultado sendo acoplamento suficiente dos compostos de organossilício à carga durante o processo de mistura. A consequência é um alto nível de reforço nos vulcanizados de borracha da invenção.

[00107] Trietanolamina e triisopropanolamina têm pontos de ebulição >240°C em pressão atmosférica e são, portanto compostos orgânicos não voláteis (VOC).

Exemplos:

As seguintes matérias-primas são usadas para os exemplos:

Trietanolamina:

[00108] A trietanolamina usada é da BASF AG e seu teor de água é

de 0,28 mg/kg.

Polissulfetos de bis(trietóxi-sililpropila):

Si 261 da Degussa AG

[00109] O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 261 usado para os experimentos contém, de acordo com análise por RMN, 8,1% em peso de monossulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 73,9% em peso de dissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 14,7% em peso de trissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) e 1,8% em peso de tetrassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 2,09 (o valor médio S1-S5 sendo tomado). O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) usado compreende 0,9% em peso de 3-cloropropil(trietóxi-silano). O teor de monômero é de 88% em peso.

Si 262 da Degussa AG

[00110] O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 262 usado para os experimentos contém, de acordo com análise por RMN, 0,3% em peso de monossulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 56,8% em peso de dissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 27,7% em peso de trissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) e 9,9% em peso de tetrassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 2,62 (o valor médio S1-S10 sendo tomado). O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) usado compreende 0,2% em peso de 3-cloropropil(trietóxi-silano). O teor de monômero é de 95% em peso.

Si 266/2 da Degussa AG

[00111] O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 266/2 usado para os experimentos contém, de acordo com análise por RMN, 6,8% em peso de monossulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 91,3% em peso de dissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) e 0,6% em peso de trissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila). O comprimento médio de cadeia determinado

para a mistura de polissulfeto é 1,93 (o valor médio S1-S10 sendo tomado). O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) usado compreende 0,9% em peso de 3-cloropropil(trietóxi-silano). O teor de monômero é de 96% em peso.

Si 266 da Degussa AG

[00112] O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 266 usado para os experimentos contém, de acordo com análise por RMN, 2,2% em peso de monossulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 80,9% em peso de dissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 13,1% em peso de trissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 2,0% em peso de tetrassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) e 1,2% em peso de pentassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 2,2 (o valor médio S1-S10 sendo tomado). O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) usado compreende 0,5% em peso de 3-cloropropil(trietóxi-silano). O teor de monômero é de 87,6% em peso, determinado via ²⁹RMN de Si.

Si 69 da Degussa AG

[00113] O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 69 usado para os experimentos contém, de acordo com análise por ¹H RMN, 18,2% em peso de dissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 26,9% em peso de trissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) e 24,2% em peso de tetrassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 3,72 (o valor médio S1-S10 sendo tomado). O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) usado compreende 1,9% em peso de 3-cloropropil(trietóxi-silano). O teor de monômero é de 93% em peso.

Si 69 da Rizhao Lanxing

[00114] O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 69 da Rizhao Lanxing usado para os experimentos contém, de acordo com análise por ¹H RMN, 16,9% em peso de dissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila),

23,8% em peso de trissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila), 24,5% em peso de tetrassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) e 34,7% em peso de pentassulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) ou polissulfeto silanos de cadeia mais longa. O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 3,7 (o valor médio S1-S10 sendo tomado). O polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) usado compreende 0,5% em peso de 3-cloropropil(trietóxi-silano). O teor de monômero é de 87,1% em peso.

Exemplo 1:

[00115] 400 g de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 69 da Degussa AG são misturados em um aparelho de destilação com 224,2 g de trietanolamina, 2 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Ionol CP) e 0,6 g de tetrabutóxido de titânio em temperatura ambiente. O banho de óleo usado para aquecimento é aquecido para 100°C e o etanol produzido é removido através de destilação a 20 kPa(200 mbar). Após cerca de 150 ml de etanol serem removidos através de destilação, a temperatura do banho de óleo é aumentada para 160°C e a pressão é diminuída para 10 kPa(100 mbar). Quando destilação não proporciona mais etanol, a mistura é aquecida durante mais 120 min a 160°C e 5 kPa(50 mbar). 2 g de 3-glicidilóxi-propil(trietóxi-silano) (Dynasylan GLYEO da Degussa AG) são, então, adicionados e a mistura é agitada durante mais 30 min a 160°C *in vacuo*. O produto preto é entornado, sob argônio, em um molde revestido e solidifica. O produto obtido é 403,5 g de um sólido preto.

[00116] De acordo com análise por ¹H RMN, o produto compreende 29,8% em peso de dissulfeto de bis(silatranilpropila), 34,1% em peso de trissulfeto de bis(silatranilpropila) e 35,2% em peso de tetrassulfeto de bis(silatranilpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 3,0 (o valor médio S1-S10 sendo tomado).

[00117] O teor total de cloreto do material do Exemplo 1 é <0,2% em peso.

Exemplo 2:

[00118] 400 g de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 261 são misturados em um aparelho de destilação com 247,7 g de trietanolamina e 1 g de tetrabutóxido de titânio em temperatura ambiente. O banho de óleo usado para aquecimento é aquecido para 150°C e o etanol produzido é removido através de destilação a de 20 a 60 kPa(200 a 600 mbar). A temperatura interna se eleva dentro de um período de 180 min de 135°C a 148°C. Após o processo de destilação terminar, o produto marrom é entornado, sob argônio, em um molde revestido e solidifica. O produto obtido é 420,1 g de um sólido marrom-escuro.

[00119] De acordo com análise por RMN de ²⁹Si, o produto compreende 8,7% em peso de monossulfeto de bis(silatranilpropila), 77,2% em peso de dissulfeto de bis(silatranilpropila), 12,6% em peso de trissulfeto de bis(silatranilpropila) e 1,5% em peso de tetrassulfeto de bis(silatranilpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 2,1 (o valor médio S1-S10 sendo tomado).

Exemplo 3:

[00120] 400 g de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 262 são misturados em um aparelho de destilação com 247,7 g de trietanolamina e 0,7 g de tetrabutóxido de titânio em temperatura ambiente. O banho de óleo usado para aquecimento é aquecido para 160°C e o etanol produzido é removido através de destilação a de 5 a 40 kPa(50 a 400 mbar). A temperatura interna se eleva dentro de um período de 90 min para 159°C. Após o processo de destilação terminar, o produto preto é entornado, sob argônio, em um molde revestido e solidifica. O produto obtido é 413,7 g de um sólido preto quebradiço.

[00121] De acordo com análise por ²⁹RMN de Si, o produto com-

preende 70,2% em peso de dissulfeto de bis(silatranilpropila), 22,0% em peso de trissulfeto de bis(silatranilpropila) e 3,1% em peso de tetrassulfeto de bis(silatranilpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 2,3 (o valor médio S1-S10 sendo tomado).

Exemplo 4:

[00122] 400,2 g de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 266 tendo um comprimento médio de cadeia $-S_x-$ de 2,2 são misturados em um aparelho de destilação com 250,7 g de trietanolamina e 1,3 g de tetrabutóxido de titânio em temperatura ambiente. O banho de óleo usado para aquecimento é aquecido para 130°C e o etanol produzido é removido através de destilação de 2 a 40 kPa (20 a 400 mbar). Quando mais nenhum etanol é destilado, o produto é entornado, sob argônio, em um molde revestido e solidifica. O produto obtido é 423 g de um sólido amarelo-escuro quebradiço.

[00123] De acordo com análise por ^1H RMN, o produto compreende 2,5% em peso de monossulfeto de bis(silatranilpropila), 77% em peso de dissulfeto de bis(silatranilpropila), 17,5% em peso de trissulfeto de bis(silatranilpropila) e 2% em peso de tetrassulfeto de bis(silatranilpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 2,2 (o valor médio S1-S10 sendo tomado).

Exemplo 5:

[00124] 500 g de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 69 da Rizhao Lanxing tendo um comprimento médio de cadeia $-S_x-$ de 3,7 são misturados em um aparelho de destilação com 280,3 g de trietanolamina e 1 g de tetrabutóxido de titânio em temperatura ambiente. O banho de óleo usado para aquecimento é aquecido para 130°C e o etanol produzido é removido através de destilação a de 2 a 40 kPa (20 a 400 mbar). Quando o processo de destilação não proporciona mais

etanol, a mistura é aquecida durante mais 60 min a 130°C e 2 kPa(20 mbar). O produto preto é entornado, sob argônio, em um molde revestido e solidifica. O produto obtido é 521 g de um sólido preto.

[00125] De acordo com análise por ^1H RMN, o produto compreende 15,7% em peso de dissulfeto de bis(silatranilpropila), 29,7% em peso de trissulfeto de bis(silatranilpropila), 32,7% em peso de tetrassulfeto de bis(silatranilpropila) e 21,9% em peso de polissulfeto de bis(silatranilpropila) tendo uma cadeia de enxofre $>-\text{S}_4-$. O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 3,6 (o valor médio S1-S10 sendo tomado).

Exemplo 6:

[00126] 400 g de polissulfeto bis(trietóxi-sililpropila) Si 266/2 são misturados em um aparelho de destilação com 251,2 g de trietanolamina e 1,6 g de tetrabutóxido de titânio em temperatura ambiente. O banho de óleo usado para aquecimento é aquecido para 160°C e o etanol produzido é removido através de destilação a de 4 a 60 kPa(40 a 600 mbar). A temperatura interna eleva como uma função da pressão aplicada de 118°C a 154°C. Após 210 min de tempo de reação em uma temperatura $>120^\circ\text{C}$ e quando o processo de destilação terminar, o produto marrom é entornado, sob argônio, em um molde revestido e solidifica. O produto obtido é 422,2 g de um sólido marrom quebradiço.

[00127] De acordo com análise por ^1H RMN, o produto compreende 4,6% em peso de monossulfeto de bis(silatranilpropila), 93,8% em peso de dissulfeto de bis(silatranilpropila) e 1,5% em peso de trissulfeto de bis(silatranilpropila). O comprimento médio de cadeia determinado para a mistura de polissulfeto é 1,97 (o valor médio S1-S10 sendo tomado).

[00128] DSC (calorimetria por exploração diferencial) sobre o material do Exemplo 6 mostra um ponto de fusão de 151 a 154°C (pico da curva de fusão).

[00129] O teor total de cloreto do material do Exemplo 6 é <0,1% em peso.

Exemplo 7: Misturas de borracha

[00130] A especificação de mistura usada para as misturas de borracha é estabelecida na Tabela 1 abaixo. A unidade phr aqui é partes em peso, com base em 100 partes da borracha bruta usada. Os silanos são adicionados em quantidades equimolares, isto é, uma quantidade molar igual é usada. O processo geral para preparo de misturas de borracha e seus vulcanizados é descrito no livro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

Tabela 1

Substância	Mistura 1 ref.[phr]	Mistura 2 ref.[phr]	Mistura 3 ref.[phr]	Mistura 4 [phr]	Mistura 5 [phr]	Mistura 6 [phr]	Mistura 7 [phr]	Mistura 8 [phr]
1º estágio								
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 266	5,8	5,8	-	-	-	-	-	-
Exemplo 4	-	-	6	6	6	6	6	6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1
2º estágio								
Lote do estágio 1								

Tabela 1 - continuação

Substância	Mistura 1 ref.[phr]	Mistura 2 ref.[phr]	Mistura 3 ref.[phr]	Mistura 4 [phr]	Mistura 5 [phr]	Mistura 6 [phr]	Mistura 7 [phr]	Mistura 8 [phr]
3º estágio								
Lote do estágio 2								
Vulkacit D	2	0,1	2	1	0,5	0,2	0,1	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

[00131] O polímero VSL 5025-1 é um copolímero de SBR polimerizado em solução da Bayer AG cujo teor de estireno é de 25% em peso e cujo teor de butadieno é de 75% em peso. O copolímero compreende 37,5 phr de óleo e sua viscosidade de Mooney (ML 1+4/100°C) é de 50.

[00132] O polímero Buna CB 24 é um cis-1,4-polibutadieno (tipo neodímio) da Bayer AG, tendo um teor de cis-1,4 de pelo menos 96% e viscosidade de Mooney de 44±5.

[00133] Ultrasil 7000 GR é uma sílica prontamente dispersível da Degussa AG, sua área de superfície BET sendo de 170 m²/g.

[00134] O óleo aromático usado compreende Naftolen ZD da Chemetall e Vulkanox 4020 é PPD da Bayer AG e Protektor G3108 é uma cera antiozonante da Paramelt B.V. Vulkacit D (DPG) e Vulkacit CZ (CBS) são produtos comercialmente disponíveis da Bayer AG. Perkacit TBzTD (tetrassulfeto de tetrabenziltirame) é um produto da Flexsys N.V.

[00135] As misturas de borracha são preparadas em um misturador interno de acordo com a especificação de mistura na Tabela 2.

Tabela 2:

	Estágio 1
Ajustes	
Conjunto de mistura	Werner & Pfleiderer tipo-E
Taxa de rotação	70 min ⁻¹
Pressão de arraste	550 kPa (5,5 bar)
Capacidade	1,58 L
Temp. da câmara	0,56
Nível de enchimento	80°C
Procedimento de mistura	
0 -1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24

	Estágio 1
1 -2 min	1/2 sílica, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, agente de acoplamento
2 -4 min	1/2 sílica, Vulkanox, Protektor
4 min	Purgação
4 -5 min	Mistura
5 min	Aeração
5 -6 min	Mistura e descarga
Temp. do lote	150-160°C
Armazenamento	24 h em temperatura ambiente

	Estágio 2
Ajustes	
Conjunto de mistura	Conforme no estágio 1, exceto:
Taxa de rotação	80 min ⁻¹
Temp. da câmara	80°C
Nível de enchimento	0,54
Procedimento de mistura	
0 -2 min	Decompôr lote do estágio 1
2 -5 min	Manter uma temperatura do lote de 155°C via variação da taxa de rotação
5 min	Descarga
Temp. do lote	150-160°C
Armazenamento	4 h em temperatura ambiente

	Estágio 3
Ajustes	
Conjunto de mistura	Conforme no estágio 1, exceto:
Taxa de rotação	40 min ⁻¹
Nível de enchimento	0,52
Temp. da câmara	50°C
Procedimento de mis-	
0 - 2 min	Lote do estágio 2, acelerador, descarga
2 min	e formar folha nos rolos de mistura do labora-
	(diâmetro de 200 mm, comprimento de 450
	temperatura da câmara de 50°C)
	Homogeneização:
	Cortar o material 5 vezes em direção à es-
	e 5 vezes em direção à direita
	e 6 vezes com o bocal largo (6 mm) e
	3 vezes com o bocal estreito (3 mm)
	Descamar a folha.
Temp. do lote	< 110°C

A Tabela 3 compila os métodos para testagem de borracha.

Tabela 3

Testagem física	Nor ma/condições
ML 1+4, 100°C, 2º estágio, 3º estágio	DIN 53523/3, ISO 667
Comportamento pré-vulcanização, 130°C Tempo pré-vulcanização t_5 Tempo pré-vulcanização t_{35}	DIN 53523/4, ISO 667
Testagem em vulcâmetro, 165°C Dmax-Dmin (dNm) $t_{10\%}$ (min) e $t_{90\%}$ (min) $t_{80\%} - t_{20\%}$ (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Teste de tensão em anel, 23°C Resistência à tensão (MPa) Alongamento à ruptura (%) Dureza de Shore A, 23°C (SH)	DIN 53504, ISO 37 DIN 53 505
Deformação permanente por compressão	DIN 53 517, ISO 815

A Tabela 4 mostra os resultados de testagem do vulcanizado.

Tabela 4

Mistura N°		1	2	3	4	5	6	7	8
ML(1+4)	[ME]	66	66	62	63	64	64	65	66
t5	[min]	34,2	>60	12,2	18,9	25,1	29,8	33,2	33,5
t35	[min]	40,3	>60	16,2	23,7	30,4	35,6	39,5	40,3
Dmax-Dmin	[dNm]	14,6	14,7	16,8	16,4	16,1	16,1	15,7	15,6
t 10%	[min]	2,6	4,9	1,1	1,7	2,2	2,5	2,6	2,8
t 90%	[min]	7,1	21,2	5,1	5,0	6,1	6,9	7,3	7,6
t80%- t 20%	[min]	2,2	8,3	2,0	1,6	1,9	2,1	2,3	2,3
Resistência à tensão	[MPa]	13,0	14,4	14,2	13,8	14,7	14	15,5	14
Alongamento à ruptura	[%]	350	410	360	360	390	380	410	390
Dureza de Shore A	[SH]	60	59	63	62	63	62	62	62
Deformação permanente por compressão	[%]	7,6	12,1	6,9	7,3	7,5	8,5	8,2	9

[00136] O uso das combinações de acelerador, acelerador primário mais co-acelerador, conforme no presente exemplo de sulfenamida (CBS) e guanidina (DPG), é difundido na tecnologia de borracha. As razões são, primeiramente, os efeitos sinérgicos com relação ao grau de reticulação e taxa de vulcanização (Bayer AG, Handbuch für die Gummiindustrie [Handbook for the rubber industry], 2ª edição, 1991, página 384) e, em segundo, as excelentes propriedades mecânicas das misturas de borracha usando guanidinas como co-acelerador (Werner Hofmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, 1967, página 181).

[00137] A característica de vulcanização ideal de uma mistura de borracha é uma curva retangular (Bayer AG, Handbuch für die Gummiindustrie, 2ª edição, 1991, página 360-361). Isso significa, primeiramente, que o tempo de incubação é maximizado de forma que a mistura de borracha possa fluir apropriadamente no molde fornecido. Esse tempo de incubação pode ser caracterizado via o tempo $t_{10\%}$. Em segundo, a intenção é minimizar o tempo de reação, de forma assegurar que os tempos de ciclo sejam curtos. Esse tempo de reação pode ser caracterizado via o tempo $t_{80\%-t_{20\%}}$. Em resumo, a intenção é, portanto, maximizar $t_{10\%}$ e minimizar $t_{80\%-t_{20\%}}$.

[00138] A figura 1 mostra as curvas no vulcâmetro para as misturas 1, 2, 3 e 7.

[00139] Quando misturas 1 e 2 são comparadas, é claro que quando uma pequena quantidade de DPG (mistura 2) é usada com o silano-padrão, a curva obtida no vulcâmetro é insatisfatória. Após 30 min, torque máximo não foi obtido e vulcanização, portanto, não foi terminada. Em comparação com isso, a mistura 1 obtém um platô necessário após tão pouco quanto 15 min. A Tabela numérica 4 mostra a característica de vulcanização insatisfatória da mistura 2 via altos valores de $t_{90\%}$ e $t_{80\%-t_{20\%}}$. Em comparação com isso, com o silano na mis-

tura 7 e uma pequena quantidade de DPG, o comportamento de vulcanização observado é equivalente àquele da mistura de referência 1. Os dados associados na tabela numérica para os valores de $t_{10\%}$, $t_{90\%}$ e $t_{80\%-t_{20\%}}$ são quase idênticos e as duas curvas no vulcâmetro, além disso, estão próximas uma da outra. A mistura 8, sem qualquer DPG em geral, da mesma forma, mostra valores quase idênticos. Parece que, quando silanos da fórmula geral I são usados nas misturas de borracha da invenção, contrário à técnica anterior, a quantidade de co-acelerador pode ser acentuadamente reduzida ou na verdade omitida ao mesmo tempo em que, todavia, assegura que a característica de vulcanização é muito boa.

Exemplo 8: Misturas de borracha

[00140] As misturas de borracha são preparadas com os compostos de Exemplos 2 e 5. Conforme no exemplo anterior, a adição é equimolar. A Tabela 5 estabelece a especificação de mistura. As misturas são preparadas conforme estabelecido na Tabela 2 e testadas conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 5

Substância	Mistura 9 Ref. [phr]	Mistura 10 Ref. [phr]	Mistura 11 Ref.[phr]	Mistura 12 [phr]	Mistura 13 [phr]	Mistura 14 [phr]	Mistura 15 [phr]	Mistura 16 [phr]
1° estágio								
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 69	6,4	6,4	-	-	-	-	-	-
Exemplo 5	-	-	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1
2° estágio								
Lote do estágio 1								
3° estágio								

Tabela 5 - continuação

Substância	Mistura 9 Ref. [phr]	Mistura 10 Ref. [phr]	Mistura 11 Ref.[phr]	Mistura 12 [phr]	Mistura 13 [phr]	Mistura 14 [phr]	Mistura 15 [phr]	Mistura 16 [phr]
Lote do estágio 2								
Vulkacit D	2	0,1	2	1	0,5	0,2	0,1	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

A Tabela 6 e figura 2 mostram os resultados do vulcanizado.

Tabela 6

Mistura N°		9	10	11	12	13	14	15	16
ML(1+4)	[MU]	72	73	77	77	79	79	79	85
t5	[min]	18,6	34,9	7,3	10,3	14,8	18,8	19,7	20,0
t35	[min]	24,6	44,3	10,3	14,4	19,9	24,1	25,4	26,0
Dmax-Dmin	[dNm]	15,8	15,8	16,0	15,7	15,3	15,7	15,4	15,1
t 10%	[min]	1,7	2,2	0,9	1,2	1,5	1,5	1,6	1,7
t 90%	[min]	6,0	12,6	3,1	3,8	4,7	5,0	5,2	5,4
t80%-t 20%	[min]	2,1	4,9	1,1	1,3	1,6	1,7	1,8	1,8
Resistência à tensão	[MPa]	14,1	14,5	15,4	13,5	14,8	15	13,2	14,8
Alongamento à ruptura	[%]	350	397	365	348	383	377	354	387
Dureza de Shore A	[SH]	60	60	64	63	62	64	63	62
Deformação permanente por compressão	[%]	8,2	11,2	7,8	7,7	8,1	8,9	9	8,6

[00141] Em analogia ao exemplo de vulcanizado do exemplo anterior, misturas equivalentes com compostos são estudadas aqui, mas com um comprimento médio de cadeia de enxofre acentuadamente maior.

[00142] Aqui novamente, o gráfico e a tabela numérica indicam as mesmas descobertas. Isso significa que a vantagem disponível dos silatranos é independente do comprimento de cadeia de enxofre da cadeia de polissulfeto.

Exemplo 9: Variação nas temperaturas de descarga de misturas do amassador

[00143] A especificação de mistura usada para as misturas de borracha é estabelecida na Tabela 7 abaixo. Os silanos usados compreendem Exemplo 6 (misturas 17 – 22) e polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 266/2, o qual foi usado para seu preparo (misturas 23 – 26).

Tabela 7

Substância	Misturas 17 – 22 [phr]	Misturas 23 – 26 ref.[phr]
1° estágio		
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80
Exemplo 6	6	-
Si 266/2	-	5,8
ZnO	3	3
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1
2° estágio		
Lote do estágio 1		
3° estágio		

Substância	Misturas 17 – 22 [phr]	Misturas 23 – 26 ref.[phr]
Lote do estágio 2		
Vulkacit D	0	2
Substância	Misturas 17 – 22 [phr]	Misturas 23 – 26 ref.[phr]
Vulkacit CZ	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2
Enxofre	2,1	2,1

[00144] As misturas são preparadas de acordo com a especificação de mistura na Tabela 2. Contudo, as diferentes condições de mistura listadas abaixo na tabela 8 são usadas para as misturas 17-22 de forma a levar a diferentes temperaturas de mistura. Os parâmetros do vulcanizado são estudados de acordo com os testes listados na Tabela 3.

Tabela 8

Estágio 1	Unidade	Mistura 17	Mistura 18	Mistura 19	Mistura 20	Mistura 21	Mistura 22
Temperatura da câmara	[°C]	70	70	80	80	90	90
Taxa de rotação	[min ⁻¹]	60	60	60	70	80	80
Temperatura de mistura	[°C]	139	150	161	170	180	189
Estágio 2	Unidade	Mistura 15	Mistura 16	Mistura 17	Mistura 18	Mistura 19	Mistura 20
Temperatura da câmara	[°C]	80	80	85	85	90	90
Taxa de rotação	[min ⁻¹]	70	70	80	80	90	100
Temperatura de mistura	[°C]	139	150	161	170	180	189

A Tabela 9 mostra os resultados.

Tabela 9

Dados da mistura bruta	Unidade	Mistura 17	Mistura 18	Mistura 19	Mistura 20	Mistura 21	Mistura 22
ML1+4, 2º estágio	[-]	77	72	68	69	69	74
ML 1+4, 3º estágio	[-]	66	62	60	61	61	62
t5	[min]	32,8	39,1	46,0	44,9	44,5	43,9
t35	[min]	37,3	45,6	51,8	50,7	50,0	49,3
Dmax-Dmin	[dNm]	18,4	16,3	14,5	14,0	12,6	11,7
t10%	[min]	1,9	2,7	3,4	3,5	3,8	4,0
Dados do vulcanizado	Unidade	Mistura 15	Mistura 16	Mistura 17	Mistura 18	Mistura 19	Mistura 20
Resistência à tensão	[MPa]	14,3	14,7	13,8	13,1	13,4	12,5
Valor de tensão a 100%	[MPa]	1,8	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6
Valor de tensão a 300%	[MPa]	8,6	8,6	8,5	8,7	9,3	9,5
Valor de tensão a 300% / 100%	[-]	4,8	5,1	5,3	5,4	5,8	5,9
Alongamento à ruptura	[%]	410	410	400	380	375	350
Dureza de Shore A	[SH]	65	64	60	59	57	57
Resiliência a 60°C	[%]	60,6	61,9	63,7	63,7	65,1	63,7
Abrasão DIN	[mm³]	94	87	91	87	87	86

Dados da mistura bruta	Unidade	Mistura 17	Mistura 18	Mistura 19	Mistura 20	Mistura 21	Mistura 22
E*, 0°C	[MPa]	22,3	17,2	15,8	15,0	12,9	13,1
tan δ, 60°C	[-]	0,126	0,120	0,118	0,118	0,114	0,118

[00145] Conforme é discernível dos resultados na Tabela 9, o processamento das misturas brutas melhora com elevação da temperatura de mistura. Isso é discernível a partir da taxa de cura de Mooney da mistura com alta temperatura de mistura (160°C – 190°C) em comparação com as misturas com baixa temperatura de mistura (140°C - 150°C). O comportamento pré-vulcanização (t10%) também melhora continuamente com elevação da temperatura de mistura.

[00146] Isso é surpreendente, uma vez que o Si 266/2 mostra comportamento o qual é precisamente o oposto disso (Tabela 10). As misturas com a maior temperatura de mistura têm a menor taxa de cura de Mooney e valores de t10%.

Tabela 10

Dado da mistura bruta	Unidade	Mistura 23	Mistura 24	Mistura 25	Mistura 26
Temperatura de mistura estágio 1	[°C]	125	144	163	183
Temperatura de mistura estágio 2	[°C]	125	147	165	176
t5	[min]	39,4	46,8	37,6	22,9
t35	[min]	44,3	54,9	43,8	25,5
Dmax-Dmin	[dNm]	20,7	17,7	14,8	13,8
t 10%	[min]	2,2	3,0	2,8	2,1

[00147] Também é discernível da Tabela 9 que, no caso das misturas com os compostos de organossilício da fórmula geral I, alguns dos dados do vulcanizado melhoram com aumento da temperatura de mistura. Dentre esses, estão o módulo estático, o fator de reforço e o módulo dinâmico E* a 0°C.

Exemplo 10:

[00148] 350 g de polissulfeto de bis(trietóxi-sililpropila) Si 266 são misturados em um aparelho de destilação em temperatura ambiente com 280 g de triisopropanolamina (Aldrich) e 2 g de NaOH. O etanol produzido é removido através de destilação a 95-105°C e 4 a 60 kPa(40-600 mbar). Após 350 min de tempo de reação e quando destilação está completa, o produto oleoso viscoso é entornado sob gás inerte em um frasco de PE resfriado. 405 g de um produto viscoso incolor são isolados.

Análise por ^1H RMN mostra que o produto compreende uma mistura de diastereômeros da fórmula geral $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Me})\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]\text{S}_x[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{-O-CH}(\text{Me})\text{-CH}_2)_3\text{N}]$.

Análise por ^{29}Si RMN de Si mostra que o produto compreende 92% em mol de $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Me})\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{-O-CH}(\text{Me})\text{-CH}_2)_3\text{N}]$.

RMN de Si mostra que >98% de todas as ligações Si-OEt foram substituídas.

Exemplo 11: Estudo de vulcanizado sobre o composto do Exemplo 10

[00149] A especificação de mistura usada para o estudo de vulcanizado é mostrada na Tabela 11. A especificação de mistura para o preparo das misturas de borracha é estabelecida na Tabela 2. A Tabela 3 lista os testes com vulcanizado. As quantidades adicionadas dos silanos usados são equimolares.

Tabela 11

Substância	Mistura ref.[phr]	27 Mistura 28 ref.[phr]	Mistura 29 ref. [phr]	Mistura 30 [phr]	Mistura 31 [phr]	Mistura 32 [phr]	Mistura 33 [phr]	Mistura 34
1° estágio								
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 266	5,8	5,8	-	-	-	-	-	-
Exemplo 10	-	-	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1
2° estágio								
Lote do estágio 1								
3° estágio								

Tabela 11 - continuação

Substância	Mistura ref.[phr]	27 Mistura 28 ref.[phr]	Mistura 29 ref. [phr]	Mistura 30 [phr]	Mistura 31 [phr]	Mistura 32 [phr]	Mistura 33 [phr]	Mistura 34
Lote do estágio 2								
Vulkacit D	2	0,1	2	1	0,5	0,2	0,1	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

A Tabela 12 compila os resultados.

Tabela 12

Mistura Nº		27	28	29	30	31	32	33	34
ML (1+4)	[ME]	68	69	60	61	63	65	62	63
t5	[min]	38,9	>60	12,9	19,5	27,4	32,8	40,0	38,2
t35	[min]	47,4	>60	16,5	24,2	32,4	38,8	45,8	43,3
Dmax-Dmin	[dNm]	16,2	16,8	14,5	14,7	15,3	15,4	15,4	15,5
t 10%	[min]	2,6	3,4	1,2	1,6	2,0	2,2	2,3	2,4
t 90%	[min]	7,9	18,2	3,7	4,4	5,3	6,5	7,2	7,1
T 80% -t 20%	[min]	2,6	7,9	1,3	1,4	1,6	2,0	2,3	2,2
Resistência à tensão	[MPa]	12,1	13,4	14,5	13,9	13,8	15,1	14,2	14,7
Alongamento à ruptura	[%]	340	395	445	440	435	460	475	465
Dureza de Shore A	[SH]	61	63	60	62	61	61	61	62
Deformação permanente por compressão	[%]	9,3	14,	9,7	10,4	11,2	12,2	12,7	12,4

[00150] Quando os resultados na Tabela 12 são considerados, as vantagens para as misturas de borracha da invenção aqui são novamente as mesmas conforme aquelas no Exemplo 7%, Aqui, novamente, embora a quantidade de co-acelerador seja pequena ou na verdade zero, uma característica de vulcanização muito boa é obtida. Conforme descrito anteriormente, isso é discernível nos altos valores de t 10% combinado com baixos valores de t80%-t20%.

Exemplo 12: Misturas de borracha com auxiliar de processamento adicional.

[00151] Em outro exemplo, 4 phr de um álcool etoxilado (Lutensol TO 5 de BASF AG) são alimentados nas misturas de borracha da in-

venção como auxiliar de processamento. A Tabela 13 estabelece as especificações de mistura. As misturas de borracha são preparadas de acordo com a especificação de mistura na Tabela 2, auxiliar de processamento Lutensol T 05 é adicionado aqui simultaneamente com o silano. As misturas são estudadas de acordo com os testes estabelecidos na Tabela 3; a Tabela 14 compila os resultados.

Tabela 13

Substância	Mistura 35 [phr]	ref. Mistura 36 [phr]	ref. Mistura 37 [phr]	ref. Mistura 38 [phr]
1° estágio				
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80
Si 266	5,8	5,8	-	-
Exemplo 10	-	-	6,6	6,6
Lutensol T 05	4	4	4	4
ZnO	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1
2° estágio				
Lote do estágio 1				
3° estágio				
Lote do estágio 2				
Vulkacit D	2	0,1	2	0,1
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5

Substância	Mistura 35 [phr]	ref. Mistura 36 [phr]	ref. Mistura 37 [phr]	ref. Mistura 38 [phr]
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	2,1	2,1	2,1	2,1

Tabela 14

Mistura Nº		35	36	37	38
ML(1+4)	[MU]	59	59	55	58
t5	[min]	32,7	>60	11,5	33,2
t35	[min]	38,9	>60	14,6	39,0
Dmax-Dmin	[dNm]	15,1	15,3	13,8	15,1
t 10%	[min]	2,5	4,7	1,1	2,0
t 90%	[min]	7,3	15,4	3,5	6,5
t 80%-t 20%	[min]	2,3	5,2	1,2	2,0
Resistência à tensão	[MPa]	11,8	12,7	13,1	14,4
Alongamento à ruptura	[%]	350	395	475	520
Dureza de Shore A	[SH]	59	60	58	60
Deformação permanente por compressão	[%]	9,3	11,4	10,9	12,8

[00152] Se as seguintes comparações são feitas entre misturas: 27 com 35, 28 com 36, 29 com 37 e 33 com 38, é discernível que o auxiliar de processamento diminui significativamente a viscosidade de Mooney e, assim, melhora o processamento da mistura bruta. As vantagens da mistura 38 da invenção são retidas.

Exemplo 13:

[00153] 512 g de polissulfeto de bis(etóxi-sililpropila) Si 266 são misturados em um aparelho com frasco e condensador de refluxo sob gás inerte em temperatura ambiente com 319,2 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol e 4 g de NaOH. A mistura é aquecida pa-

ra 78°C durante 360 min. Mais 700 g de etanol são, então, adicionados a 50°C e a mistura é esfriada para a temperatura ambiente e agitada durante 16 h.

[00154] O produto incolor precipitado é removido através de filtração, lavado com etanol gelado e seco a 60-100°C e 0,5 a 1 kPa(5-10 mbar). 502 g de produto são isolados ($M = 501,6$ g/mol; 94% da teoria).

RMN de Si mostra que >98% de todas as ligações Si-OEt foram substituídas. Análise por ^1H RMN mostra que o produto compreende >91% em mol de composto $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$. A faixa de fusão do produto isolado é 142-148°C.

Exemplo 14:

[00155] 256 g de polissulfeto de bis(etóxi-sililpropila) Si 266 são misturados em um aparelho com frasco e condensador de refluxo sob gás inerte em temperatura ambiente com 159,5 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol e 3 g de NaOH. A mistura é agitada durante 360 min.

[00156] O produto incolor precipitado é removido através de filtração, lavado com 300 g de etanol gelado e seco a 60-100°C e 0,5 a 1 kPa(5-10 mbar). 215 g de produto são isolados (80,2% da teoria). RMN de Si mostra que >97% de todas as ligações Si-OEt foram substituídas. Análise por ^{29}Si RMN de Si mostra que o produto compreende >90% em mol de composto $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$.

Mais produto (51 g) é obtido do líquido de origem e da lavagem de etanol via secagem.

Exemplo 15:

[00157] 256 g de polissulfeto de bis(etóxi-sililpropila) Si 266 são misturados em um aparelho com frasco e condensador de refluxo sob gás inerte em temperatura ambiente com 159,5 g de trietanolamina

(BASF AG), 700 g de etanol e 3 g de NaOH finamente dividido. A mistura é agitada a 35°C durante 240 min. A mistura é, então, agitada durante 60 min a 0-5°C.

[00158] O produto incolor precipitado é removido através de filtração e seco a 70-105°C e 0,5 a 1 kPa(5-10 mbar). 229 g de produto são isolados (86% da teoria). RMN de Si mostra que >97% de todas as ligações Si-OEt foram substituídas. Análise por ^{29}Si RMN de Si mostra que o produto compreende >89% em mol de composto $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$.

[00159] Mais produto (33 g) é obtido do líquido de origem via secagem.

Exemplo 16:

[00160] 256 g de polissulfeto de bis(etóxi-sililpropila) Si 266 são misturados em um aparelho com frasco e condensador de refluxo sob gás inerte em temperatura ambiente com 159,5 g de trietanolamina (BASF AG), 700 g de etanol e 6 g de NaOH em pó. A mistura é agitada a 35°C durante 120 min.

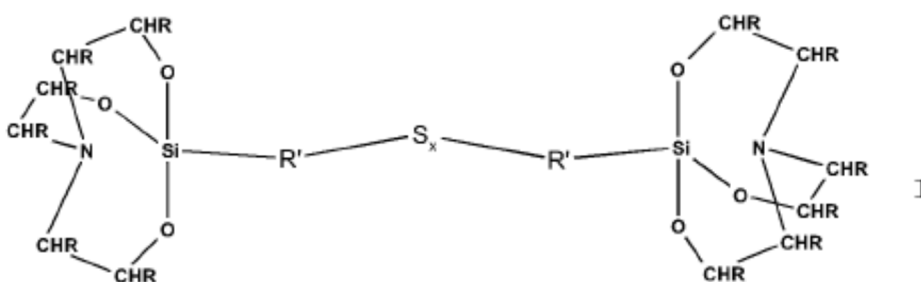
[00161] O produto incolor precipitado é removido através de filtração em temperatura ambiente, lavado com etanol e seco a 65-100°C e 0,5 a 1 kPa(5-10 mbar). 204 g de produto são isolados (77% da teoria). RMN de Si mostra que >98% de todas as ligações Si-OEt foram substituídas. A faixa de fusão do produto isolado é 142-147°C. Análise por ^1H RMN mostra que o produto compreende >91% em mol de composto $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]\text{S}_2[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}]$.

Mais produto (64 g) é obtido do líquido de origem e da lavagem de etanol via secagem.

REIVINDICAÇÕES

1. Misturas de borracha, caracterizadas pelo fato de que compreende:

- (a) pelo menos uma borracha,
- (b) uma carga,
- (c) um composto de organossilício de fórmula geral I:



na qual

R é idêntico ou diferente e é H, um grupo C₁-C₁₂-alquila de cadeia cíclica, reta ou ramificada, um grupo carboxi (-COOH), um grupo arila não substituído ou substituído ou um grupo aralquila não substituído ou substituído,

R' é idêntico ou diferente e é um grupo C₁-C₃₀ hidrocarboneto divalente ramificado ou não ramificado, saturado ou insaturado, alifático, aromático ou alifático/aromático misturado,

x é um comprimento médio de cadeia de 1 a 10,

(d) de 0,3 a 5% em peso de acelerador de borracha, com base na borracha usada, selecionado do grupo dos tiazóis, sulfenamidas, tiurames, tiouréias, tiocarbonatos e ditiocarbamatos e

(e) uma quantidade de 0,1 a 1,5% em peso, com base na borracha utilizada, de co-acelerador, selecionado do grupo das guanidinas e aldeidaminas.

2. Misturas de borrachas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a quantidade de co-acelerador é de 0,1 a 1% em peso, com base na borracha utilizada.

3. Misturas de borracha, de acordo com a reivindicação 1

ou 2, caracterizadas pelo fato de que compreendem ainda um auxiliar de borracha.

4. Misturas de borracha, de acordo com a reivindicação 3, caracterizadas pelo fato de que o auxiliar de borracha é polietileno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol com massas molares de 50 a 50000 g/mol, polietileno glicol com terminação hidrocarboneto, $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-H}$, $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-Alq}$, polipropileno glicol com terminação hidrocarboneto $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y1}\text{-H}$ e/ou $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y1}\text{-Alq}$, polibutileno glicol com terminação hidrocarboneto $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-H}$, $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-H}$, $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-Alq}$ ou $\text{Alq-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-Alq}$,

sendo que a média de y^1 é de 2 a 25, e

Alq é um hidrocarboneto ramificado ou não ramificado, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, apresentando de 1 a 35 átomos de carbono ou é neopentil glicol $\text{HO-CH}_2\text{-C(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, pentaeritritol $\text{C(CH}_2\text{-OH)}_4$ ou trimetilolpropano $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-OH)}_3$ eterificado com polietileno glicol, eterificado com polipropileno glicol, eterificado com polibutileno glicol ou eterificado com uma mistura dos mesmos, sendo que o número de unidades repetidas de etileno glicol, propileno glicol e/ou butileno glicol, nos poliálcoois eterificados é de 2 a 100.

5. Processo para preparação de misturas de borracha, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que são misturados:

- (a) pelo menos uma borracha,
- (b) uma carga,
- (c) um composto de organossilício de fórmula geral I,
- (d) de 0,3 a 5% em peso de acelerador de borracha, com base na borracha usada, selecionado do grupo consistindo em tiazóis,

sulfenamidas, tiurames, tiouréias, tiocarbonatos e ditiocarbamatos, e

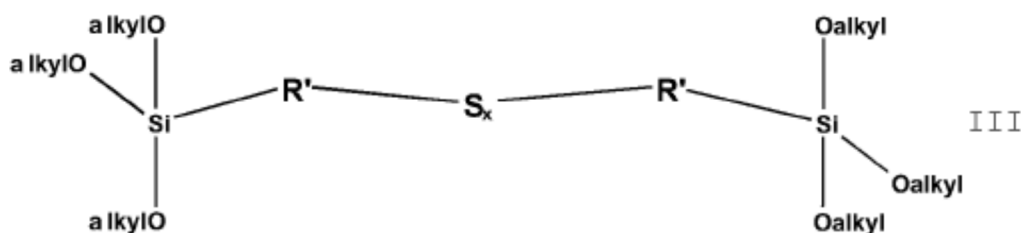
(e) uma quantidade de 0,1 a 1,5% em peso, com base na borracha utilizada, de co-acelerador, selecionado do grupo consistindo em guanidinas e aldeidaminas.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a mistura ocorre em temperaturas de 90 a 230°C.

7. Uso de misturas de borracha, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é para produção de moldagens.

8. Uso de misturas de borracha, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é para produção de pneus, incluindo pneus pneumáticos, superfícies de rolamento de pneus, protetores de cabo, mangueiras, correias acionadoras, correias transportadoras, revestimentos para rolos, solas de sapato, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

9. Processo para preparação dos compostos de organossilício da fórmula I, como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a reação de compostos de organossilício da fórmula geral III:



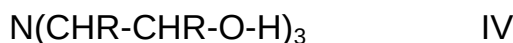
na qual

R' é conforme definido na reivindicação 1, e

alquila é idêntica ou diferente e é um radical hidrocarboneto

C₁-C₈ monovalente

com compostos da fórmula geral IV:



na qual

R é conforme definido na reivindicação 1,
eliminação de alquila-OH,
remoção de alquila-OH da mistura de reação, e
utilização de alcóxido de titânio como catalisador.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que para compostos de organossilício da fórmula geral I,

na qual

R é H,

R' é (-CH₂-CH₂-CH₂-), e

x é de 1,5 a 2,8,

uma alquila-OH é usada como solvente.

FIG 1

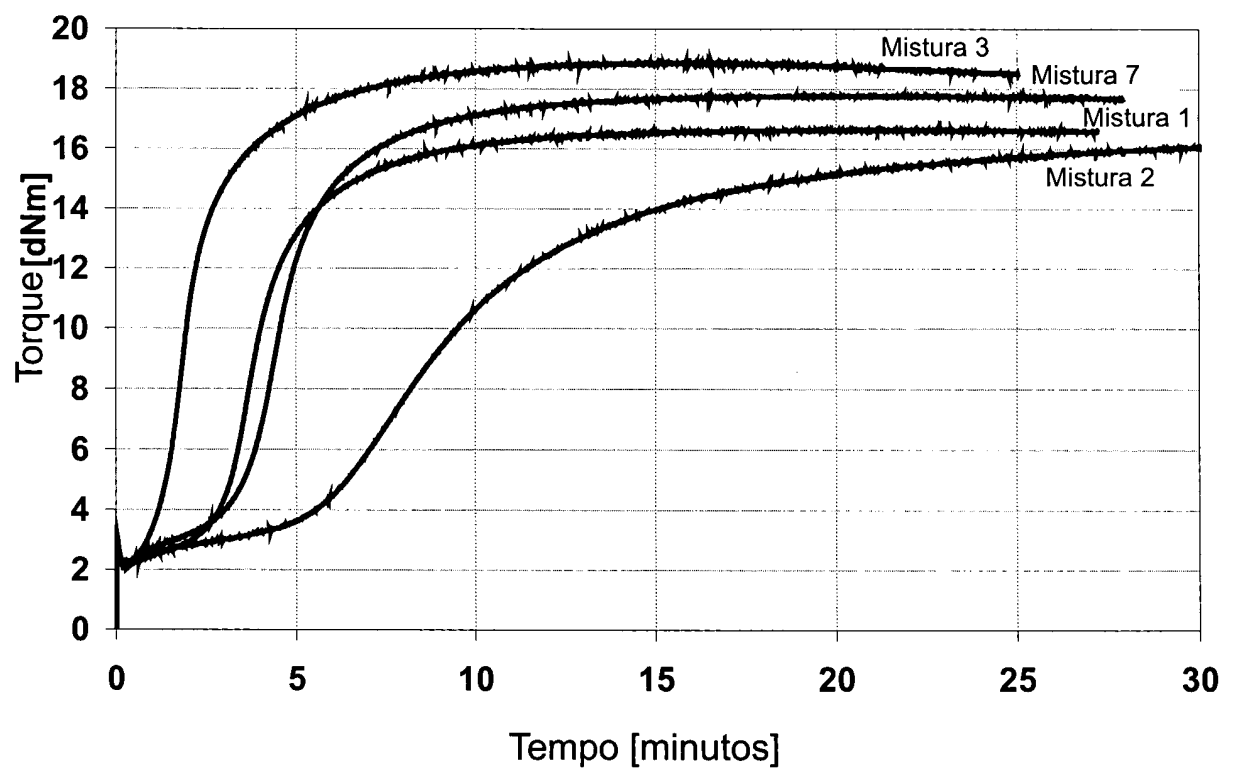


FIG 2

