



PI 04024141
PI 04024141

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

CARTA PATENTE Nº PI 0402414-1

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 0402414-1

(22) Data do Depósito: 21/06/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 18/01/2005

(51) Classificação Internacional: C08K 5/548; C08L 21/00; C07F 7/08

(30) Prioridade Unionista: 20/06/2003 DE 103 27 624.6

(54) Título: COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS, MISTURAS DE BORRACHA, BEM COMO USO DAS MESMAS

(73) Titular: EVONIK DEGUSSA GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Alemanha (DE).

(72) Inventor: DR. KARSTEN KORTH; DR. PHILIPP ALBERT; DR. REIMUND PIETER; DR. OLIVER KLOCKMANN; ANDRE HASSE; DR. ULRICH DESCHLER; SUSANN WITZSCHE; INGO KIEFER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 09/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em: 9 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS, MISTURAS DE BORRACHA, BEM COMO USO DAS MESMAS**".

A presente invenção refere-se aos compostos de organossilício,
5 um processo para sua produção, como também seu uso.

Polissulfano-alquiltrialcoxissilanos, como por exemplo, bis[3-trietoxissililpropil]tetrassulfano ou bis[3-trietoxissililpropil]-dissulfano, e mercaptoalquiltrialcoxissilanos, como, por exemplo, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano ou 3-mercaptopropiltrióxissilano, são usados como agentes de acoplamento entre
10 os materiais inorgânicos, por exemplo fibras de vidro, metais ou agentes de enchimento oxidicos, e polímeros orgânicos, por exemplo materiais de termocura, materiais termoplásticos e elastômeros (Angew. Chem. 98, (1986) 237-253).

Estes agentes de acoplamento/agentes de ligação formam ligações químicas estáveis com o agente de enchimento como também com o
15 polímero e assim produzem uma boa interação entre a superfície do agente de enchimento e do polímero. Eles reduzem a viscosidade da mistura e facilitam a dispersão do agente de enchimento durante o procedimento de mistura.

Além disso, é conhecido que o uso de agentes de acoplamento de silano comercialmente disponíveis (DE 22 55 577) com três substituintes
20 de alcóxi no átomo de silício conduz à liberação de quantidades consideráveis de álcool durante e após a ligação ao agente de enchimento. Uma vez que como uma regra silanos trimetóxi-substituídos e trietóxi-substituídos são usados, os álcoois de metanol e de etanol correspondentes são liberados durante a aplicação (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).

É também conhecido que silanos metóxi-substituídos e etóxi-substituídos são mais ativos na hidrólise que os silanos alcóxi-substituídos de cadeia longa (E. R. Pohl, F. D. Osterholtz *J. Adhesion Sci. Technology*
30 6(1) 1992, 127-149) e conseqüentemente podem ligar mais rapidamente ao agente de enchimento, o que significa que do aspecto econômico não foi possível até agora dispensar o uso de silanos metóxi-substituídos e etóxi-

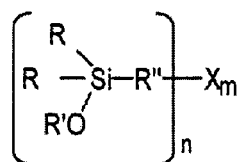
substituídos.

Compostos de organossilício da fórmula geral $[\text{RO}(\text{R}'\text{O})_2\text{Si-R}'']_n\text{X}_m$ e $[\text{R}'\text{O}(\text{RO})_2\text{Si-R}'']_n\text{X}_m$ são conhecidos da DE 10163941.

5 Uma desvantagem séria no uso de agentes de acoplamento conhecidos com base em alcoxissilanos é a liberação de quantidades estequiométricas de álcoois voláteis, como por exemplo, metanol e etanol, no ambiente durante e após a ligação do alcoxissilano ao agente de enchimento.

10 O objetivo da presente invenção é fornecer compostos de organossilício que não são capazes de liberar álcoois voláteis durante a ligação ao agente de enchimento e que ao mesmo tempo retêm a reatividade alta com respeito ao agente de enchimento.

A presente invenção conseqüentemente fornece compostos de organossilício da fórmula geral I



I

15 em que R são idênticos ou diferentes e denotam um grupo R'O ou grupo C₁-C₁₂-alquila, preferivelmente um grupo metila ou etila,

20 R' são idênticos ou diferentes e denotam um grupo alquila ou alquenila de ligação simples ramificada ou não-ramificada C₁₂-C₂₄, grupo arila, grupo aralquila ou R'''₃Si, onde R''' denota um grupo alquila ou alquenila ramificada ou não-ramificada C₁-C₃₀, grupo aralquila ou grupo arila, preferivelmente C₁-C₈,

R'' é um grupo hidrocarboneto C₁-C₃₀ de ligação dupla ramificado ou não-ramificado, saturado ou insaturado, alifático, aromático ou alifático/aromático misturado,

25 X denota SH onde n=1 e m=1, SCN onde n=1 e m=1, ou S onde n=2 e m=1-14, e misturas destes.

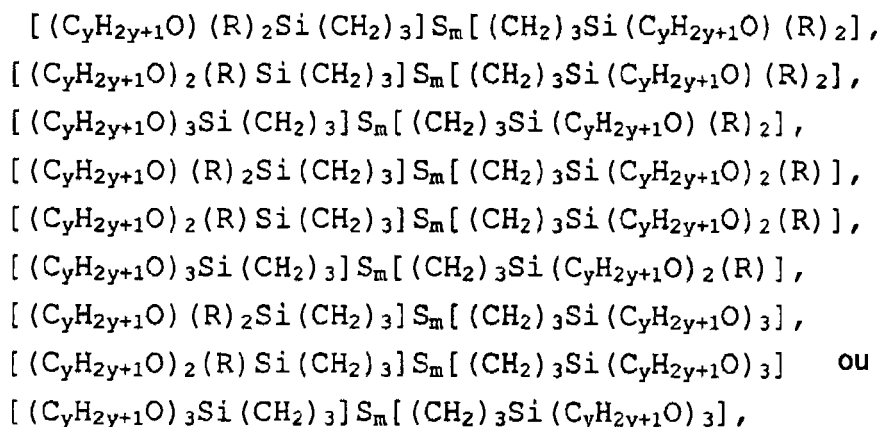
Os compostos de organossilício de acordo com a invenção da fórmula geral I podem para R preferivelmente conter um ou dois grupos alquila.

R" pode denotar CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂(CH₃), CH₂CH(CH₃), CH(CH₃)CH₂, C(CH₃)₂, CH₂(C₃H₅), CH₂CH₂CH(CH₃), CH₂CH(CH₃)CH₂ ou



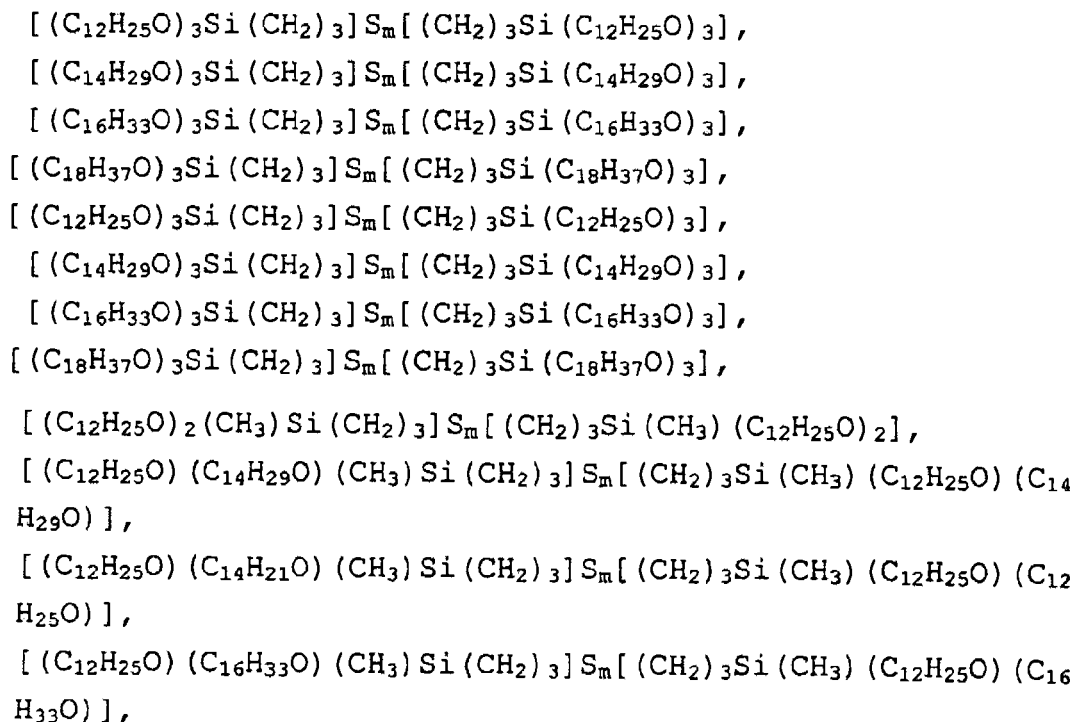
Os compostos de organossilício de acordo com a invenção da

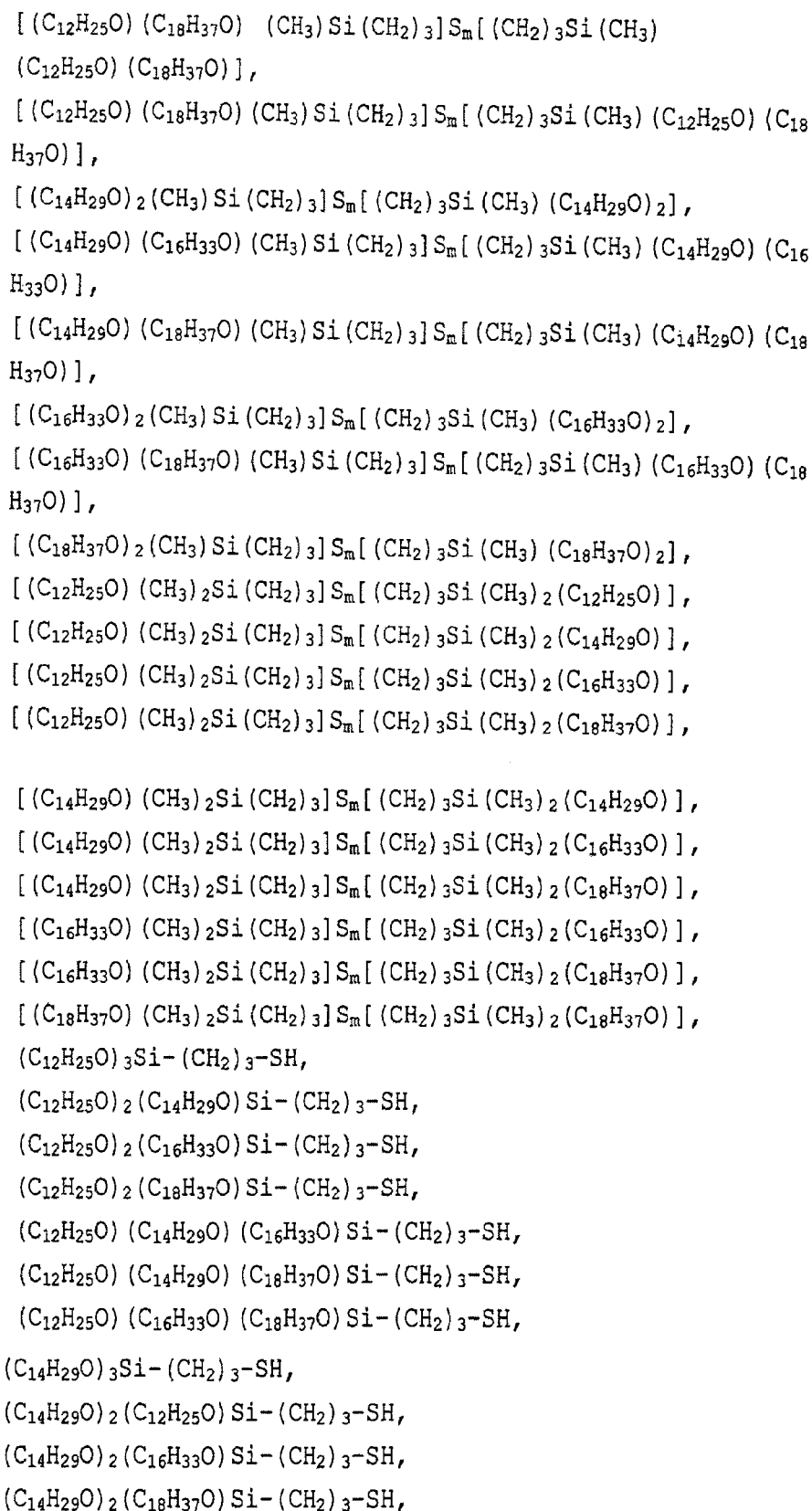
5 fórmula I podem ser



onde y é idêntico ou diferente e denota um número de 12 a 24, ou misturas dos silanos individuais acima mencionados.

Compostos de organossilício de acordo com a invenção da fórmula I podem ser



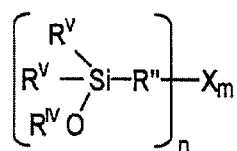


com a invenção da fórmula I. Os oligossiloxanos e polissiloxanos podem ser obtidos através de oligomerização ou co-oligomerização dos compostos de alcoxissilano correspondentes da fórmula geral I mediante adição de água, e adição de aditivo e adoção do procedimento de preparação conhecido à
5 pessoa versada na técnica neste campo.

Estes siloxanos oligoméricos ou poliméricos dos compostos da fórmula I podem ser usados como reagentes de acoplamento para as mesmas aplicações que os compostos monoméricos da fórmula I.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem também ser usados como uma mistura de compostos de organossilício, por exemplo como misturas dos compostos de organossilício da fórmula geral I ou como misturas dos siloxanos oligoméricos ou poliméricos dos compostos de organossilício da fórmula geral I ou como misturas de compostos de organossilício da fórmula geral I com misturas dos siloxanos oligoméricos
10 ou poliméricos dos compostos de organossilício da fórmula geral I.

A presente invenção também fornece um processo para a produção dos compostos de organossilício de acordo com a invenção, que é caracterizado em que os silanos da fórmula geral II



II

em que R'' tem o significado dado acima, R^V são idênticos ou diferentes e denotam um grupo R^{IV}O-, C₁-C₁₂-alquila, preferivelmente um grupo metila ou etila, R^{IV} são idênticos ou diferentes e denotam um grupo metila ou etila, são cataliticamente reagidos com álcoois da fórmula geral R'-OH em que R' tem o significado dado acima, com eliminação de R^{IV}OH, em que a razão molar dos grupos R'-OH a R^{IV}O- são pelo menos 1, preferivelmente pelo menos
20 1,2 e R^{IV}OH é contínua ou descontinuamente removido da mistura de reação.

Nos alcoxissilanos que são formados a composição exata das misturas de substância que são produzidas com respeito à distribuição rela-

tiva dos substituintes de alcóxi um pelo outro pode ser determinada por meio de $^{29}\text{-Si}$ RMN ou GPC de alta resolução.

A mistura dos compostos de alcoissilanos homólogos que são formados pode ser usada como tal ou após a separação nos compostos individuais ou frações isoladas.

Os álcoois R'OH usados para a transesterificação podem ser empregados como misturas de diferentes álcoois ou também como substâncias puras. Por exemplo, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, 1-eicosanol ou substâncias funcionalizadas naturais com grupos hidróxi podem ser usadas como álcoois R'OH.

Os compostos usados como catalisadores para a transesterificação podem conter metais ou podem ser livres de metal.

Como compostos livres de metal podem ser usados ácidos orgânicos como, por exemplo, ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanossulfônico ou ácido p-toluenossulfônico, compostos de trialquilamônio $\text{R}_3\text{NH}^+\text{X}^-$ ou bases, como por exemplo, trialquilaminas NR^3 .

Os compostos de metal usados como catalisadores para a transesterificação podem ser compostos de metal de transição.

Como compostos de metal para os catalisadores podem ser usados cloreto 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 com múltiplos ligandos ligados.

Os seguintes podem ser usados, por exemplo, como compostos de metal:

haletos, amidas ou alcoolatos do 3º grupo principal ($\text{M}^{3+} = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$: $\text{M}^{3+}(\text{OMe})_3$, $\text{M}^{3+}(\text{OEt})_3$, $\text{M}^{3+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{M}^{3+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes acima mencionadas dos substituintes com múltiplos ligandos ligados aos compostos do grupo lantanídeos (terrosos raros, n°s atômicos 58 a 71 no Sistema Periódico dos Elementos), haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes acima mencionadas

dos substituintes com múltiplos ligandos ligados aos compostos do 3º subgrupo ($M^{3+} = \text{Sc, Y, La}$: $M^{3+}(\text{OMe})_3$, $M^{3+}(\text{OEt})_3$, $M^{3+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $M^{3+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{cp}M^{3+}(\text{Cl})_2$, $\text{cp}M^{3+}(\text{OMe})_2$, $\text{cp}M^{3+}(\text{OEt})_2$, $\text{cp}M^{3+}(\text{NMe}_2)$ onde cp = ciclopentadienila),

- 5 haletos, sulfetos, amidas, tiolatos ou álcoois do 4º grupo principal ($M^{4+} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$: $M^{4+}(\text{OMe})_4$, $M^{4+}(\text{OEt})_4$, $M^{4+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $M^{4+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; $M^{2+} = \text{Sn, Pb}$: $M^{2+}(\text{OMe})_2$, $M^{2+}(\text{OEt})_2$, $M^{2+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $M^{2+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$), dilaurato de estanho, diacetato de estanho, $\text{Sn}(\text{OBU})_2$, haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes acima mencionadas dos substituintes com múltiplos ligandos ligados aos compostos do 4º subgrupo
- 10 ($M^{4+} = \text{Ti, Zr, Hf}$: $M^{4+}(\text{F})_4$, $M^{4+}(\text{Cl})_4$, $M^{4+}(\text{Br})_4$, $M^{4+}(\text{I})_4$, $M^{4+}(\text{OMe})_4$, $M^{4+}(\text{OEt})_4$, $M^{4+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $M^{4+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})_2$, $\text{cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})_2$, $\text{cp}_2\text{Hf}(\text{Cl})_2$, $\text{cp}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $\text{cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $\text{cp}_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $\text{cpTi}(\text{Cl})_3$, $\text{cpZr}(\text{Cl})_3$, $\text{cpHf}(\text{Cl})_3$, $\text{cpTi}(\text{OMe})_3$, $\text{cpZr}(\text{OMe})_3$, $\text{cpHf}(\text{OMe})_3$, $M^{4+}(\text{NMe}_2)_4$, $M^{4+}(\text{NEt}_2)_4$, $M^{4+}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_4$),

- 15 haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes acima mencionadas dos substituintes com múltiplos ligandos ligados aos compostos do 5º subgrupo (M^{5+} , M^{4+} ou $M^{3+} = \text{V, Nb, Ta}$: $M^{5+}(\text{OMe})_5$, $M^{5+}(\text{OEt})_5$, $M^{5+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$, $M^{5+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$; $M^{3+}\text{O}(\text{OMe})_3$, $M^{3+}\text{O}(\text{OEt})_3$, $M^{3+}\text{O}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $M^{3+}\text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; $\text{cpV}(\text{OMe})_4$, $\text{cpNb}(\text{OMe})_3$, $\text{cpTa}(\text{OMe})_3$, $\text{cpV}(\text{OMe})_2$, $\text{cpNb}(\text{OMe})_3$, $\text{cpTa}(\text{OMe})_3$),
- 20

- haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes acima mencionadas dos substituintes com múltiplos ligandos ligados aos compostos do 6º subgrupo (M^{6+} , M^{5+} ou $M^{4+} = \text{Cr, Mo, W}$: $M^{6+}(\text{OMe})_6$, $M^{6+}(\text{OEt})_6$, $M^{6+}(\text{OC}_3\text{H}_7)_6$, $M^{6+}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$; $M^{6+}\text{O}(\text{OMe})_4$, $M^{6+}\text{O}(\text{OEt})_4$, $M^{6+}\text{O}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $M^{6+}\text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; $M^{6+}\text{O}_2(\text{OMe})_2$, $M^{6+}\text{O}_2(\text{OEt})_2$, $M^{6+}\text{O}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $M^{6+}\text{O}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $M^{6+}\text{O}_2(\text{OSiMe}_3)_2$) ou
- 25

- haletos, óxidos, sulfetos, imidas, alcoolatos, amidas, tiolatos e combinações das classes acima mencionadas dos substituintes com múltiplos ligandos ligados aos compostos do 7º subgrupo (M^{7+} , M^{6+} , M^{5+} ou $M^{4+} = \text{Mn, Re}$: $M^{7+}\text{O}(\text{OMe})_5$, $M^{7+}\text{O}(\text{OEt})_5$, $M^{7+}\text{O}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$, $M^{7+}\text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$, $M^{7+}\text{O}_2(\text{OMe})_3$, $M^{7+}\text{O}_2(\text{OEt})_3$, $M^{7+}\text{O}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $M^{7+}\text{O}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; $M^{7+}\text{O}_2(\text{OSiMe}_3)_3$, $M^{7+}\text{O}_3(\text{OSiMe}_3)$, $M^{7+}\text{O}_3(\text{CH}_3)$).
- 30

Os compostos de metal e compostos de metal de transição podem ter um sítio de coordenação livre no metal.

Como catalisadores podem também ser usados compostos de metal ou compostos de metal de transição que são formados por adição de
5 água aos compostos de metal hidrolisáveis ou compostos de metal de transição.

Em uma modalidade particular titanatos, como, por exemplo, ortotitanato de tetra-n-butila ou ortotitanato de tetra-iso-propila, podem ser usados como catalisadores.

10 A reação pode ser realizada em temperaturas entre 20° e 200°C, preferivelmente entre 50° e 150°C, particularmente de preferência entre 70° e 130°C. Para evitar reações de condensação pode ser vantajoso realizar a reação em um ambiente anidro, idealmente em uma atmosfera de gás inerte.

A reação pode ser realizada em pressão normal ou pressão re-
15 duzida. A reação pode ser realizada continuamente ou em bateladas.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem ser usados como agentes de acoplamento entre os materiais inorgânicos (por exemplo, fibras de vidro, metais, agentes de enchimento oxidicos, sílicas) e polímeros orgânicos (por exemplo, materiais de termocura, materi-
20 ais termoplásticos, elastômeros) ou como os agentes de reticulação e agentes de modificação de superfície. Os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem ser usados como reagentes de acoplamento em misturas de borracha enchida, por exemplo, bandas de rodagem.

A invenção também fornece misturas de borracha e vulcaniza-
25 dos de borracha que são caracterizados em que eles contêm borracha, agente de enchimento, como por exemplo, sílica precipitada, opcionalmente outras substâncias auxiliares de borracha, como também pelo menos um dos compostos de organossilício de acordo com a invenção.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção po-
30 dem ser usados em quantidades de 0,1 a 50% em peso, preferivelmente 0,1 a 25% em peso, particularmente de preferência 1 a 20% em peso, referido à quantidade da borracha que é usada.

A adição dos compostos de organossilício de acordo com a invenção como também a adição dos agentes de enchimento pode ocorrer em temperaturas de matéria-prima de 100° a 200°C. A adição pode, porém, também ocorrer em temperaturas mais baixas de 40° a 100°C, por exemplo,
5 junto com outras substâncias auxiliares de borracha.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem ser adicionados ao processo de mistura na forma pura como também suportados em um veículo orgânico ou inorgânico inerte, e podem também ser reagidos anteriormente com um veículo orgânico ou inorgânico. Os ma-
10 teriais veículos preferidos podem ser sílicas precipitadas ou pirogênicas, ceras, materiais termoplásticos, silicatos naturais ou sintéticos, óxidos naturais ou sintéticos, óxido de alumínio especial ou negros-de-fumo.

Além disso, os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem também ser reagidos de antemão com o agente de enchi-
15 mento a ser usado e depois adicionados ao processo de mistura.

As substâncias a seguir podem ser usadas como agentes de enchimento para as misturas de borracha de acordo com a invenção:

- Negros-de-fumo: os negros-de-fumo a ser usados neste respeito são produzidos pelo negro-de-chama, forno, negro-de-gás ou processo
20 térmico e tem superfícies de BET de 20 a 200 m²/g. Os negros-de-fumo podem opcionalmente também conter heteroátomos, como por exemplo, Si.

- Sílicas amorfas, produzidas, por exemplo, mediante precipitação das soluções de silicatos ou hidrólise de fogo de haleto de silício com superfícies específicas de 5 a 1000 m²/g, preferivelmente 20 a 400 m²/g (su-
25 perfície de BET) e com tamanhos de partícula primária de 10 a 400 nm. As sílicas podem opcionalmente também estar presentes como óxidos misturados com outros óxidos de metal, como Al, Mg, Ca, Ba, Zn e óxidos de titânio.

- Silicatos sintéticos, como silicato de alumínio, silicatos de metal alcalino terroso, como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com super-
30 fícies de BET de 20 a 400 m²/g e diâmetros de partícula primária de 10 a 400 nm.

- Óxidos de alumínio sintéticos ou naturais e hidróxidos.

- Silicatos naturais como caulim e outras sílicas de ocorrência natural.

- Fibras de vidro e produtos de fibra de vidro (tapetes, filamentos) ou microesferas de vidro.

5 Podem ser preferivelmente usadas sílicas amorfas, produzidas por precipitação das soluções de silicatos, com superfícies de BET de 20 a 400 m²/g, em quantidades de 5 a 150 partes em peso, em cada caso referido a 100 partes de borracha.

10 Os agentes de enchimento acima mencionados podem ser usados sozinhos ou na forma de misturas. Em uma realização particularmente preferida do processo 10 a 150 partes em peso de agentes de enchimento de cores suaves, opcionalmente juntos com 0 a 100 partes em peso de negro-de-fumo, como também 1 a 20 partes em peso de um composto dos compostos de organossilício de acordo com a invenção, em cada caso referido a 100 partes em peso de borracha, podem ser usados para a produção das misturas.

20 Além de borracha natural, borrachas sintéticas são também adequadas para a produção das misturas de borracha de acordo com a invenção. Borrachas sintéticas preferidas são descritas, por exemplo, em W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980. Estas compreendem *inter alia*

- polibutadieno (BR)
- poliisopreno (IR)
- copolímeros de estireno/butadieno com teores de estireno de 1
- 25 a 60% em peso, preferivelmente 2 a 50% em peso (SBR)
- cloropreno (CR)
- copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR)
- copolímeros de butadieno/acrilonitrila com teores de acrilonitrila
- de 5 a 60% em peso, preferivelmente 10 a 50% em peso (NBR)
- 30 - borracha de NBR parcialmente hidrogenada ou completamente hidrogenada (HNBR)
- copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM)

como também misturas destas borrachas. Em particular as borrachas de L-SBR anionicamente polimerizadas (solução SBR) com uma temperatura de transição vítrea acima de -50°C como também suas misturas com borrachas de dieno são de interesse para a produção de bandas de rodagem de veículo.

Os vulcanizados de borracha de acordo com a invenção podem conter outras substâncias auxiliares de borracha, como aceleradores de reação, agentes de antienvelhecimento, inibidores de envelhecimento por calor, agentes de estabilidade à luz, agentes estabilidade a ozônio, auxiliares de processamento, plastificantes, aderentes, agentes de sopro, tinturas, pigmentos, ceras, extensores, ácidos orgânicos, agentes retardantes, óxidos de metal como também ativadores como trietanolamina, polietileno glicol e hexanotriol que são conhecidos à indústria de borracha.

Os auxiliares de borracha podem ser usados em quantidades conhecidas que são governadas *inter alia* pelo uso intencionado. Quantidades convencionais são, por exemplo, 0,1 a 50% em peso referido à borracha. Enxofre ou substâncias doadoras de enxofre podem ser usadas como agentes de reticulação. A mistura de borracha de acordo com a invenção pode, além disso, conter aceleradores de vulcanização. Exemplos de aceleradores de vulcanização adequados são mercaptobenzotiazóis, sulfenamidas, guanidinas, tiurans, ditiocarbamatos, tiouréias e tiocarbonatos. Os aceleradores de vulcanização e enxofre são usados em quantidades de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente 0,1 a 5% em peso referido à borracha.

A vulcanização das misturas de borracha de acordo com a invenção pode ocorrer em temperaturas de 100° a 200°C , preferivelmente 130° a 180°C , opcionalmente sob uma pressão de 10 a 200 bar. A mistura das borrachas com o agente de enchimento, opcionalmente auxiliares de borracha e o composto de organossilício de acordo com a invenção, pode ser realizada em meios de mistura conhecidos como rolos, misturadores internos e extrusora-misturadoras.

As misturas de borracha podem ser usadas de acordo com a invenção para a produção de artigos moldados, por exemplo, para a produ-

ção de pneumáticos, bandas de rodagem, revestimento de cabos, mangueiras, cintos de segurança, correias transveículoas, coberturas de rolos, pneus, solas de sapato, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção têm a
5 vantagem que nenhum álcool facilmente volátil, normalmente metanol ou etanol, é liberado e, ao mesmo tempo, a reatividade com respeito ao agente de enchimento inorgânico é, além disso, alta. A ligação do alcoxissilano ao agente de enchimento ocorre dentro de um tempo economicamente aceitável.

Em contraste com os álcoois voláteis de cadeia curta da técnica
10 anterior, os álcoois não-voláteis de cadeia longa são suficientemente de forma rápida hidrolisados e separados do esqueleto de silano, com o resultado que uma ligação suficiente dos compostos de organossilício de acordo com a invenção para o agente de enchimento é assegurada durante o processo de mistura. Como resultado um efeito de reforço alto é alcançado nos vulcanizados de borracha de acordo com a invenção, como é mostrado nos
15 exemplos a seguir.

Exemplos:

Exemplo 1:

119,2 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com
20 288,2 g de uma mistura de dodecanol (70% em peso) e tetradecanol (30% em peso) e com 0,12 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 349,6 g de um líquido incolor de modo
25 relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 50% em mol do composto livre de etanol $(C_{12}H_{25}O/C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por ¹H-RMN e ²⁹Si-RMN. 84% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 2:

30 119,2 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com 288,2 g de uma mistura de dodecanol (70% em peso) e tetradecanol (30% em peso) e com 0,24 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 240

minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 347,4 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 65% em mol do composto livre de etanol $(C_{12}H_{25}O/C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 90% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 3:

178,8 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com 435,2 g de uma mistura de dodecanol (70% em peso) e tetradecanol (30% em peso) e com 0,36 g de ortotitanato de tetrabutila a 140°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 521,6 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 65% em mol do composto livre de etanol $(C_{12}H_{25}O/C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 90% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 4:

178,8 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com 435,2 g de uma mistura de dodecanol (70% em peso) e tetradecanol (30% em peso) e com 0,36 g de ortotitanato de tetrabutila a 140°C durante 360 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 120 mbar dentro de 360 minutos. Após esfriar, 522,7 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 65% em mol do composto livre de etanol $(C_{12}H_{25}O/C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 90% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 5:

119,2 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com 321,6 g de tetradecanol e 0,12 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C du-

rante 150 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 150 minutos. Após esfriar, 388 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 25% em mol do composto livre de etanol $(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 75% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 6:

119,2 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com 321,6 g de tetradecanol e 0,24 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 150 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 150 minutos. Após esfriar, 388,7 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 25% em mol do composto livre de etanol $(C_{14}H_{25}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 75% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 7:

200 g de bis[dietoximetilsililpropil]dissulfano, $[EtO)_2(Me)Si-C_3H_6-]_2S_2$ são aquecidos com 350,3 g de dodecanol e 0,4 g de ortotitanato de tetrabutila a 115°C durante 120 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 120 minutos. Após esfriar, 455,6 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol do composto livre de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_2MeSi-C_3H_6-]_2S_2$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 90% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 8:

200 g de bis[dietoximetilsililpropil]dissulfano, $[EtO)_2(Me)Si-C_3H_6-]_2S_2$ são aquecidos com 350,3 g de dodecanol e 0,4 g de ortotitanato de tetrabutila a 115°C durante 180 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob

um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 180 minutos. Após esfriar, 472,2 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol do composto livre de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_3MeSi-C_3H_6]_2S_2$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 92% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 9:

200 g de bis[diétoximetilsililpropil]dissulfano, $[EtO]_2(Me)Si-C_3H_6]_2S_2$, são aquecidos com 350,3 g de dodecanol e 0,224 g de ácido p-toluenossulfônico a 115°C durante 120 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 120 minutos. Após esfriar, 471,2 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol do composto livre de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_2MeSi-C_3H_6]_2S_2$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 92% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 10:

200 g de bis[diétoximetilsililpropil]dissulfano, $[EtO]_2(Me)Si-C_3H_6]_2S_2$, são aquecidos com 350,3 g de dodecanol e 0,224 g de ácido p-toluenossulfônico a 115°C durante 180 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 180 minutos. Após esfriar, 472,9 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol do composto livre de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_3MeSi-C_3H_6]_2S_2$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 93% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 11:

159,8 g de bis[triétoxissililpropil]tetrassulfano (Si 69) são aquecidos com 385,9 g de tetradecanol e 0,58 g de ácido p-toluenossulfônico a 95-100°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um aparelho de destilação. Etanol que é assim produzido é separado por destilação. Após esfriar

ar, 471,6 g de um líquido amarelo, de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 65% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H -RMN e ^{29}Si -RMN. 90% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 12:

159,8 g de bis[trietóxisililpropil]tetrassulfano (Si 69) são aquecidos com 335,4 g de dodecanol e 0,58 g de ácido p-toluenossulfônico a 110-120°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um aparelho de destilação. Etanol que é assim produzido é separado por destilação. Após esfriar, 413,3 g de um líquido amarelo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H -RMN e ^{29}Si -RMN. 96% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 13:

106,51 g de bis[trietóxisililpropil]tetrassulfano (Si 69) são aquecidos com 257,3 g de tetradecanol e 0,053 g de ortotitanato de tetrabutila a 110°C durante 180 minutos em um frasco de 1 litro em um aparelho de destilação. Etanol que é assim produzido é separado por destilação. Após esfriar, 309,8 g de um líquido amarelo de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 65% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H -RMN e ^{29}Si -RMN. 90% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 14:

106,51 g de bis[trietóxisililpropil]tetrassulfano (Si 69) são aquecidos com 257,3 g de tetradecanol e 0,053 g de ortotitanato de tetrabutila a 130°C durante 180 minutos em um frasco de 1 litro em um aparelho de destilação. Etanol que é assim produzido é separado por destilação. Após esfriar, 306,7 g de um líquido amarelo de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H -

RMN e 29Si-RMN. 95% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 15:

118,7 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (Si 266) são aqueci-
5 dos com 321,6 g de tetradecanol e 0,28 g de ortotitanato de tetrabutila a
120°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rota-
tivo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo
de 50 a 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 376,1 g de um líquido
incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol
10 dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados du-
rante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 96% do
etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 16:

118,7 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (Si 266) são aqueci-
15 dos com 321,6 g de tetradecanol e 0,47 g de ortotitanato de tetrabutila a
120°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rota-
tivo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo
de 50 a 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 376,0 g de um líquido
incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 80% em mol
20 dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados du-
rante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 96% do
etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 17:

142,5 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (Si 266) são aqueci-
25 dos com 335,4 g de dodecanol e 0,29 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C
durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo.
Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50
a 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 403,3 g de um líquido inco-
lor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 70% em mol dos
30 compostos livres de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a
reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 93% do etanol
são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 18:

- 142,5 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (Si 266) são aquecidos com 335,4 g de dodecanol e 0,58 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo.
- 5 Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 403,1 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 75% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{12}H_{25}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 94% do etanol
- 10 são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 19:

- 95 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (Si 266) são aquecidos com 257,3 g de tetradecanol e 0,38 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 150 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo.
- 15 Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 50 a 120 mbar dentro de 150 minutos. Após esfriar, 301,6 g de um líquido incolor de modo relativo altamente viscoso são obtidos. Mais de 70% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 92% do etanol
- 20 são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 20:

- 13,9 g de 1-mercaptometil(trietóxisilano) são aquecidos com 38,4 g de uma mistura de dodecanol (70% em peso) e tetradecanol (30% em peso) e 0,1 g de ortotitanato de tetrabutila a 100°C durante 240 minutos em
- 25 um frasco de 100 ml em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 500 a 250 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 44,1 g de um líquido incolor são obtidos. Mais de 50% em mol do composto livre de etanol $(C_{12}H_{25}O/C_{14}H_{29}O)_3Si-CH_2-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-
- 30 RMN. 85% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 21:

50 g de 1-mercaptometil(dimetiletoxissilano) são aquecidos com

61,5 g de dodecanol e 0,12 g de ortotitanato de tetrabutila a 90°C durante 240 minutos em um frasco de 0,5 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 550 a 250 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 104,5 g de um líquido incolor são obtidos.

- 5 Mais de 65% em mol do composto livre de etanol $(C_{12}H_{25}O)Me_2Si-CH_2-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H -RMN e ^{29}Si -RMN. 70% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 22:

- 10 60 g de 1-mercaptopropil(dimetiletoxissilano) são aquecidos com 71,4 g de tetradecanol e 0,1 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 240 minutos em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. Etanol que é assim produzido é separado por destilação sob um vácuo de 150 a 300 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 113,6 g de um líquido incolor são
- 15 obtidos. Mais de 70% em mol do composto livre de etanol $(C_{14}H_{29}O)Me_2Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H -RMN e ^{29}Si -RMN. 72% do etanol são removidos pela reação do organoalcoxissilano.

Exemplo 23:

- 20 Investigações de Tecnologia de Borracha dos Compostos de Organossilício dos Exemplos 9 e 17

A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 1 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporções em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. Os silanos de acordo com a invenção

25 são medidos nas mesmas quantidades molares que o composto de referência Si 266, referido ao silício. O processo geral para a produção das misturas de borracha e seus vulcanizados é descrito no livro: ("Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994,

Tabela 1

Substância	Mistura	Mistura	Mistura
	1	2	3
	Referência	[phr]	[phr]
	[phr]		
1º Estágio			
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80
Si 266	5,8	--	--
Exemplo 9	--	11,2	--
Exemplo 17	--	--	15
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1
2º Estágio			
Estágio da Batelada 1			
3º Estágio			
Estágio da Batelada 2			
Vulkacit D	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2
Enxofre	2,1	2,1	2,1

O polímero VSL 5025-1 é um copolímero de SBR da Bayer AG polimerizado em solução e tendo um teor de estireno de 25% em peso, um teor de vinila de 50% em peso, um teor de cis-1,4 de 10% em peso e um

5 teor de trans-1,4 de 15% em peso. O copolímero contém 37,5 phr de óleo e tem uma viscosidade de Mooney (ML 1+4/100°C) de 50 ± 4 .

O polímero Buna CB 24 é um cis-1,4-polibutadieno (tipo neodí-

mio) da Bayer AG com um teor de cis-1,4 de 97%, um teor de trans-1,4 de 2%, um 1,2 teor de 1% e uma viscosidade de Mooney de 44 ± 5 .

Naftolen ZD de Chemetall é usado como óleo aromático. Vulcanox 4020 é 6PPD da Bayer AG e Protektor G 3108 é uma cera de estabilidade de ozônio de Paramelt B.V. Vulkacit D (DPG) e Vulkacit CZ (CBS) são produtos comercialmente disponíveis da Bayer AG, Perkacit TBzTD (dissulfeto de tetrabenziltiuram) é um produto de Flexsys N.V.

O reagente de acoplamento Si 266, um bis-(trietóxisilil-propil)dissulfeto é um produto de Degussa AG. Ultrasil 7000 GR é um granulado, sílica precipitada facilmente dispersável de Degussa AG com uma superfície de BET de $170 \text{ m}^2/\text{g}$.

As misturas de borracha são preparadas em um misturador interno de acordo com o protocolo de mistura dado na Tabela 2.

Tabela 2

Estágio 1	
Determinações	
Dispositivo de mistura	Werner & Pfeleiderer tipo E
Velocidade rotativa	60 min^{-1}
Pressão de carneiro	5,5 bar
Volume vazio	1,58 L
Grau de enchimento	0,58
Temp. de fluxo	70°C
Procedimento de mistura	
0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 a 3 min	$\frac{1}{2}$ Sílica, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, silano,
3 a 4 min	$\frac{1}{2}$ Sílica, Vulkanox, Protektor,
4 min	Limpeza
4 a 5 min	Mistura
5 min	Aeração
5 a 6 min	Mistura e descarrega
Temp. de batelada	$145\text{-}155^\circ\text{C}$
Armazenamento	24 horas em temperatura ambiente

Estágio 2	
Determinações	
Dispositivo de mistura	como no Estágio 1 até:
Velocidade rotativa	70 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,54
Procedimento de mistura	
0 a 2 min	Separar batelada do Estágio 1
2 a 5 min	Manter temperatura da batelada a 155°C variando a velocidade rotativa
5 min	Descarregar
Temp. de batelada	155°C
Armazenamento	4 horas em temperatura ambiente

Estágio 3	
Determinações	
Dispositivo de mistura	como no Estágio 1 até
Velocidade rotativa	40 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,51
Temp. de fluxo	50°C
Procedimento de mistura	
0 a 2 min	Estágio da Batelada 2, acelerador, enxofre, descarga e separação em um moinho de mistura de laboratório
2 min	(diâmetro 200 mm, comprimento 450 mm, temperaturas de fluxo 50°C) Homogeneização: Cortar 3 x à esquerda 3 x à direita e retirar o material de tira 8 x com abertura de rolo estreita (1 mm) e 3 x com abertura de rolo larga (3,5 mm).
Temp. de batelada	85-95°C

Os métodos usados para testar a borracha estão resumidos na

Tabela 3.

Tabela 3

Teste físico	Norma/Condições
ML 1+4, 100°C, 3º Estágio,	DIN 53523/3, ISO 667
Teste de Vulkameter, 165°C t10% (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Teste de Elasticidade em um anel, 23°C Resistência à tração (MPa) Valores do módulo de elasticidade (MPa) Alongamento ao rompimento (%)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23°C (SH)	DIN 53 505
Propriedades viscoelásticas, 0 a 60°C, 16 Hz, 50 N força inicial e 25 N força de amplitude Módulo complexo E* (MPa) Fator de perda tan δ (-)	DIN 53 513, ISO 2856

Tabela 4 mostra os resultados dos testes de tecnologia de bor-
5 racha. As misturas são vulcanizadas durante 20 minutos a 165°C.

Tabela 4

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 1 (Ref.)	Mistura 2	Mistura 3
ML 1 + 4	[-]	60	45	42
t10%	[min]	2,2	2,5	2,9
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 1 (Ref.)	Mistura 2	Mistura 3
Resistência à tração	[MPa]	12,6	10,9	12,1
Valor do Módulo de Elas- ticidade 100%	[MPa]	2,1	1,2	1,1
Valor do Módulo de Elas- ticidade 300%	[MPa]	10,4	5,8	5,6
Valor do Módulo de Elas- ticidade 300%/100%	[-]	5,0	4,8	5,1

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 1 (Ref.)	Mistura 2	Mistura 3
Alongamento ao rompimento	[%]	340	440	490
Dureza Shore A	[-]	64	54	52
E* (60°C)	[MPa]	8,8	5,6	5,3
E* (0°C)	[MPa]	24,2	9,2	8,4
tan δ (60°C)	[-]	0,103	0,095	0,091

Como pode ser visto na base dos dados na Tabela 4, as viscosidades de Mooney das misturas 2 e 3 com os silanos de acordo com a invenção ficam abaixo do nível da mistura de referência 1. Disto segue que as misturas exibem uma processabilidade mais fácil (por exemplo, sob extrusão). Valores de t10% mais altos comparados à referência devem ser, além disso, observados. Isto resulta em uma confiabilidade de processamento melhorada uma vez que uma vulcanização prematura é retardada. O fator de reforço (valor do módulo de elasticidade 300%/100%) e a resistência à tração estão em um valor alto para as misturas 2, 3 com alongamentos significativamente mais altos ao rompimento comparados à mistura de referência 1. Comparadas a sua mistura de referência 1, as misturas com os silanos de acordo com a invenção são caracterizadas em particular por uma rigidez dinâmica mais baixa (E*) a 0°C. Propriedades de inverno e derrapagem a úmido significativamente melhores, portanto devem ser esperadas quando estas misturas forem usadas como banda de rodagem. Além disso, estas misturas têm um tan δ 60°C reduzido e desse modo uma resistência à rodagem reduzida, resultando em um consumo de combustível reduzido quando as misturas forem usadas como banda de rodagem.

Desse modo, uma melhoria significativa nas propriedades de tecnologia de borracha comparadas aos silanos comercialmente disponíveis é observada para as misturas contendo os silanos de acordo com a invenção. Isto significa que, apesar da presença dos grupos alcóxi de cadeia consideravelmente longa comparados aos grupos metóxi e etóxi convencionais, surpreendentemente há uma ligação muito boa à sílica e ao polímero.

Usando estes silanos a emissão de hidrocarbonetos voláteis é

significativamente reduzida comparada à mistura de referência, uma vez que em vez de grupos etóxi e grupos alcóxi de cadeia longa com um ponto de ebulição alto estão presentes como grupos de partida. Os pontos de ebulição dos álcoois de cadeia longa formados acima por hidrólise do silano ficam acima das temperaturas de processamento e de vulcanização. Conseqüentemente estes permanecem na mistura bruta e no vulcanizado e não é descarregado no ambiente.

Exemplo 24:

Investigações de Tecnologia de Borracha do Composto de Organossilício do

10 Exemplo 3

A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 5 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporções em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. O silano de acordo com a invenção foi medido no mesmo peso que as substâncias de referência Si 69 e Si 266. A equiparação de enxofre que foi realizada é necessária *inter alia* para compensar para o teor de enxofre mais baixo do silano experimental. O procedimento geral para a produção das misturas de borracha e seus vulcanizados é descrito no livro: ("Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

20 Tabela 5

Substância	Mistura 4 Referência [phr]	Mistura 5 Referência [phr]	Mistura 6 [phr]
1º Estágio			
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80
Si 69	6,4	--	--
Si 266	--	6,4	--
Exemplo 3	--	--	6,4
ZnO	3	3	3

Substância	Mistura 4 Referência [phr]	Mistura 5 Referência [phr]	Mistura 6 [phr]
1º Estágio			
Ácido esteárico	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1
2º Estágio			
Estágio da Batelada 1			
3º Estágio			
Estágio da Batelada 2			
Vulkacit D	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2
Enxofre	1,5	2,1	2,2

O reagente de acoplamento Si 69, um bis-(trietóxisilil-propil)tetrassulfeto, e Si 266, um bis-(trietóxisilil-propil)dissulfeto, são produtos de Degussa AG.

As misturas de borracha são produzidas em um misturador interno que corresponde ao protocolo de mistura na Tabela 6.

Tabela 6

Estágio 1	
Determinações	
Dispositivo de mistura	Werner & Pfleiderer tipo E
Velocidade rotativa	60 min ⁻¹
Pressão de carneiro	5,5 bar
Volume vazio	1,58 L
Grau de enchimento	0,56
Temp. de fluxo	70°C

Estágio 1		
Procedimento de mistura		
0 a 1	min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 a 3	min	½ Sílica, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, silano,
3 a 4	min	½ Sílica, Vulkanox, Protektor,
4	min	Limpeza
4 a 5	min	Mistura
5	min	Aeração
5 a 6	min	Mistura e descarrega
Temp. de batelada		145-155°C
Armazenamento		24 horas em temperatura ambiente

Estágio 2		
Determinações		
Dispositivo de mistura		como no Estágio 1 até:
Velocidade rotativa		70 min ⁻¹
Grau de enchimento		0,53
Procedimento de mistura		
0 a 2	min	Separar batelada do Estágio 1
2 a 5	min	Manter temperatura da batelada a 150°C variando a velocidade rotativa
5	min	Descarregar
Temp. de batelada		150°C
Armazenamento		4 horas em temperatura ambiente

Estágio 3		
Determinações		
Dispositivo de mistura		como no Estágio 1 até

Estágio 3	
Determinações	
Velocidade rotativa	40 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,50
Temp. de fluxo	50°C
Procedimento de mistura	
0 a 2 min	Estágio da Batelada 2, acelerador, enxofre, Descarregar e formar a tira em um moinho de mistura de laboratório (diâmetro 200 mm, comprimento 450 mm, temperaturas de fluxo 50°C)
2 min	
Temp. de batelada	Homogeneização: Cortar 3 x à esquerda 3 x à direita e retirar o material de tira 8 x com abertura de rolo estreita (1 mm) e 3 x com abertura de rolo larga (3,5 mm). 85-95°C

Os métodos usados para o teste de borracha estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7

Teste físico	Norma/Condições
ML 1+4, 100°C, 3º Estágio,	DIN 53523/3, ISO 667
Teste de Vulkameter, 165°C, Dmax-Dmin (dNm) t10% e t90% (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Teste elasticidade em um anel, 23°C Resistência à tração (MPa) Valores dos módulos de elasticidade (MPa) Alongamento ao rompimento (%)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23°C (SH)	DIN 53 505

Teste físico	Norma/Condições
Propriedades viscoelásticas, 0 a 60°C, 16 Hz, 50 N força inicial e 25 N força de amplitude Módulo complexo E* (MPa) Fator de perda tan δ (-)	DIN 53 513, ISO 2856
Abrasão de DIN, 10 N força (mm ³)	DIN 53 516
Rebote de bola, 60°C (%)	ASTM D 5308
Teste de Fluxômetro de Goodrich, curso de 0,635 cm (0,250 pol.), 25 min, 23°C, Temperatura de contato (°C) Temperatura de punção (°C) Ajuste permanente (%)	DIN 53533, ASTM D 623 A

Tabela 8 mostra os resultados dos testes de tecnologia de borracha. As misturas são vulcanizadas durante 25 minutos a 165°C.

Tabela 8

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 4 (Ref.)	Mistura 5 (Ref.)	Mistura 6
ML 1 + 4	[-]	66	63	54
Dmax-Dmin	[dNm]	15,5	16,5	13,2
t10%	[min]	1,8	2,5	1,0
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 4 (Ref.)	Mistura 5 (Ref.)	Mistura 6
Resistência à tração	[MPa]	14,5	13,0	14,1
Valor do Módulo de Elasticidade 100%	[MPa]	1,8	1,9	1,7
Valor do Módulo de Elasticidade 300%	[MPa]	10,5	10,4	12,2
Valor do Módulo de Elasticidade 300%/100%		5,8	5,5	7,2

Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 4 (Ref.)	Mistura 5 (Ref.)	Mistura 6
Alongamento ao rompimento	[%]	360	350	320
Dureza Shore A	[-]	60	62	55
Rebote de bola	[%]	68,6	67,6	75,5
Temperatura de contato	[°C]	62	61	55
Temperatura de punção	[°C]	101	97	88
Ajuste permanente	[%]	2,8	2,6	2,0
E* (60°C)	[MPa]	6,9	6,9	5,8
E* (0°C)	[MPa]	14,8	16,8	8,9
tan δ (60°C)	[-]	0,089	0,086	0,062
Abrasão de DIN	[mm ³]	69	68	47

Como pode ser visto dos dados na Tabela 8, a viscosidade de Mooney da mistura 6 contendo o silano de acordo com a invenção é significativamente menor que o valor das misturas de referência 4 e 5. Isto resulta, analogamente ao Exemplo 23, em uma processabilidade melhor da mistura bruta. Com relação aos dados estáticos do vulcanizado, as resistências à tração e alongamentos ao rompimento têm valores comparáveis, enquanto a mistura 6 contendo o silano de acordo com a invenção exibe um reforço significativamente mais alto. Isto é reconhecido no valor do módulo de elasticidade mais alto a extensão de 300% e no fator de reforço muito mais alto (valor do módulo de elasticidade 300%/100%). A ligação de sílica-silano-borracha muito alta pode ser vista com este respeito.

Comparado aos resultados do teste de Flexômetro de Goodrich, a mistura 6 contendo o silano de acordo com a invenção se classificam melhor que as substâncias de referência, uma vez que tem um acúmulo de calor mais baixo sob tensão dinâmica e uma deformação permanente mais baixa. Um acúmulo de calor mais baixo é vantajoso para uma vida útil longa de uma banda de rodagem dinamicamente submetida à tensão.

Da mesma maneira como no exemplo anterior, a mistura con-

tendo o silano de acordo com a invenção tem uma rigidez dinâmica E^* mais baixa a 0°C que as substâncias de referência. Isto denota um comportamento de derrapagem a úmido melhor e propriedades de inverno. Igualmente, o $\tan \delta$ a 60°C é também significativamente menor comparado às
5 duas substâncias de referência, onde a resistência à rodagem é também reduzida. Além destas propriedades positivas, a abrasão de DIN da mistura contendo o silano de acordo com a invenção é também consideravelmente reduzida. É assim demonstrado que usando o silano de acordo com a invenção em uma mistura de banda de rodagem, as propriedades mais importantes de um pneu, a saber, abrasão, derrapagem à úmido e resistência à ro-
10 dagem são significativamente melhoradas.

No geral é observado que quando se usa os silanos de acordo com a invenção não só a emissão de hidrocarbonetos voláteis é reduzida no processamento das misturas, mas surpreendentemente as propriedades de
15 tecnologia de borracha são também melhoradas.

Exemplo 25:

250 g de bis[trietóxisililpropil]tetrassulfano (Si 69) são aquecidos com 682,9 g de hexadecanol como também com 1 g de ortotitanato de tetrabutila a 120°C durante 270 minutos em um frasco de 1 litro em um eva-
20 porador rotativo. O silano é adicionado a 100°C após a mistura de álcool ter fundido. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 20-800 mbar dentro de 270 minutos. Após esfriar, 801,2 g de um sólido amarelo pálido céreo são obtidos. Mais de 89% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{16}H_{33}O)_3Si-C_3H_6-]_2S_x$ são formados durante a reação,
25 como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 95% do etanol são removidos do produto pela reação.

Exemplo 26:

250 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (o comprimento de cadeia médio das cadeias de polissulfano R-S_x-R com S₂-S₁₀ é 2,0; detectado
30 por HPLC + RMN) são aquecidos com 766,6 g de hexadecanol como também com 1 g de ortotitanato de tetrabutila a 120-140°C em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. O silano é adicionado a 110°C após a mistu-

ra de álcool ter fundido. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 20-800 mbar dentro de 300 minutos. Após esfriar, 873,2 g de um sólido céreo são obtidos. Mais de 76% em mol do composto livre de etanol $[(C_{16}H_{33}O)_3Si-C_3H_6]_2S_2$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. 94% do etanol são removidos do produto pela reação.

Exemplo 27:

250 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (o comprimento de cadeia médio das cadeias de polissulfano R-S_x-R com S₂-S₁₀ é 2,0; detectado por HPLC + RMN) são aquecidos com uma mistura de 79,3 g de tetradecanol (10% em peso), 357,1 g de hexadecanol (45% em peso) e 357,1 g de octadecanol (45% em peso) como também com 1 g de ortotitanato de tetrabutila a 135°C em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. O silano é adicionado a 90°C após a mistura de álcool ter fundido. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 20-800 mbar dentro de 285 minutos. Após esfriar, 901,9 g de um sólido céreo são obtidos. Mais de 77% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O/C_{16}H_{33}O/C_{18}H_{37}O)_3Si-C_3H_6]_2S_2$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. A distribuição dos álcoois nos compostos de silano é aleatória. 94% do etanol são removidos do bis[trietóxisililpropil]-dissulfano pela reação.

Exemplo 28:

250 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com uma mistura 79,5 g de tetradecanol (10% em peso), 355,7 g de hexadecanol (45% em peso) e 355,7 g de octadecanol (45% em peso) como também com 1 g de ortotitanato de tetrabutila a 130-140°C em um frasco de 1 litro em um evaporador rotativo. O silano é adicionado a 105°C após a mistura de álcool ter fundido. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 20-800 mbar dentro de 270 minutos. Após esfriar, 897,9 g de um sólido incolor, céreo são obtidos. Mais de 88% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{14}H_{29}O/C_{16}H_{33}O/C_{18}H_{37}O)_3Si-C_3H_6-SH$ são formados durante a reação, como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN. A distribuição

dos álcoois nos compostos de silano é aleatória. 96% do etanol são removidos do 3-mercaptopropil(trietóxi)silano pela reação.

Exemplo de Comparação 29 (análogo a EP 1394167 A1):

96,6 g de bis[trietóxisililpropil]tetrassulfano (Si 69) são aquecidos com 186,6 g de uma mistura de hexadecanol e octadecanol (Stenol 1618; Cognis) como também com 0,05 g de ortotitanato de tetrabutila a 110°C em um frasco em um evaporador rotativo. O silano é adicionado a 100°C após a mistura de álcool ter fundido. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 20-800 mbar dentro de 210 minutos. Após esfriar, 226,6 g de um sólido amarelo céreo são obtidos. Como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN, 70% dos grupos de EtO-Si foram substituídos por R-O-Si.

Exemplo de Comparação 30 (análogo a EP 1394167 A1):

239,4 g de bis[trietóxisililpropil]dissulfano (Si 266 de Degussa AG, com uma distribuição de cadeia de enxofre (detectável por HPLC e RMN) S_x onde $x = 2-10$, de 2,25) são aquecidos com 385,8 g de uma mistura de dodecanol e tetradecanol (Lorol Spezial; Cognis) como também com 0,12 g de ortotitanato de tetrabutila a 110°C em um frasco em um evaporador rotativo. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 20-800 mbar dentro de 240 minutos. Após esfriar, 532,2 g de um líquido amarelo pálido altamente viscoso são obtidos. Como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN, 68% dos grupos de EtO-Si foram substituídos por R-O-Si.

Exemplo de Comparação 31:

2925 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com 4753 g de uma mistura de tetradecanol e dodecanol (Lorol Spezial, Cognis) como também com 1,4 g de ortotitanato de tetrabutila a 110-115°C em um frasco de 10 litros em um aparelho de destilação. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 50-800 mbar. Após esfriar, 6470 g de um produto incolor, altamente viscoso são obtidos. Como pode ser mostrado, por exemplo, por 1H-RMN e 29Si-RMN, a distribuição dos substituintes de OR nos compostos de silano é puramente aleatória. Como

pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN, 68% dos grupos de EtO-Si são substituídos por R-O-Si.

Exemplo 32:

2503,2 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são aquecidos com
5 6106,6 g de uma mistura de tetradecanol e dodecanol (Lorol Spezial, Cognis) como também com 5 g de ortotitanato de tetrabutila a 105-110°C durante 380 minutos em um frasco de 10 litros em um aparelho de destilação. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 15-600 mbar. Após esfriar, 7183 g de um produto incolor, altamente viscoso
10 são obtidos. Como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN, 97% dos grupos de EtO-Si são substituídos por R-O-Si. Na transesterificação mais de 92% em mol dos compostos livres de etanol $[(C_{12}H_{25}O/C_{14}H_{29}O)_3Si-C_3H_6-SH$, são formados como pode ser mostrado, por exemplo, por 1H-RMN e 29Si-RMN. A distribuição dos álcoois nos compostos de silano é puramente aleatória.
15

Exemplo 33:

2002,6 g de 3-mercaptopropil(trietóxi)silano são misturados com
6108,5 g de hexadecanol como também com 2 g de ortotitanato de tetrabutila e aquecido a 95-115°C durante 360 minutos em um frasco de 10 litros
20 em um aparelho de destilação. Etanol formado na transesterificação é separado por destilação a vácuo a 15-600 mbar. Após esfriar, 7022 g de um produto incolor, sólido são obtidos. Como pode ser mostrado por 1H-RMN e 29Si-RMN, 92% dos grupos de EtO-Si são substituídos por R-O-Si. Na transesterificação mais de 80% em mol do composto livre de etanol
25 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si-C_3H_6-SH$ é formado, como pode ser mostrado, por exemplo, por 1H-RMN e 29Si-RMN.

Exemplo 34:

Investigações de Tecnologia de Borracha dos Compostos de Organossilício dos Exemplos 25, 26 e 27

30 A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 9 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporção em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. Os silanos de acordo com a invenção

- são medidos em quantidades equimolares com respeito a 6,4 phr de Si 69 referido ao silício. A medição de enxofre é adaptada de forma que a proporção de enxofre livre presente na mistura seja a mesma. O processo geral para a produção das misturas de borracha e seus vulcanizados é descrito no
- 5 livro: ("Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

Tabela 9

Substância	Mistura 7 Ref. [phr]	Mistura 8 [phr]	Mistura 9 [phr]	Mistura 10 [phr]
1º Estágio				
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80
Si 69	6,4	--	--	--
Exemplo 25	--	20,6	--	--
Exemplo 26	--	--	19,9	--
Exemplo 27	--	--	3	20,6
ZnO	3	3	2	3
Ácido esteárico	2	2	10	2
Naftolen ZD	10	10	1,5	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1	1,5
Protector G 3108	1	1		1
2º Estágio				
Estágio da Batelada 1				
3º Estágio				
Estágio da Batelada 2				
Vulkacit D	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	1,5	1,5	2,1	2,1

As misturas de borracha são produzidas em um misturador interno que corresponde ao protocolo de mistura na Tabela 10.

Tabela 10

Estágio 1	
Determinações	
Dispositivo de mistura	Werner & Pfeleiderer tipo E
Velocidade rotativa	60 min ⁻¹
Pressão de carneiro	5,5 bar
Volume vazio	1,58 L
Grau de enchimento	0,55
Temp. de fluxo	70°C
Procedimento de mistura	
0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 a 3 min	½ Sílica, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, silano,
3 a 4 min	½ Sílica, Vulkanox, Protektor,
4 min	Limpeza
4 a 5 min	Mistura
5 min	Aeração
5 a 6 min	Mistura e descarrega
Temp. de batelada	145-155°C
Armazenamento	24 horas em temperatura ambiente

Estágio 2	
Determinações	
Dispositivo de mistura	como no Estágio 1 até:
Velocidade rotativa	70 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,53

Estágio 2	
Procedimento de mistura	
0 a 2 min	Separar batelada do Estágio 1
2 a 5 min	Manter temperatura da batelada a 150°C variando a velocidade rotativa
5 min	Descarregar
Temp. de batelada	145-155°C
Armazenamento	4 horas em temperatura ambiente

Estágio 3	
Determinações	
Dispositivo de mistura	como no Estágio 1 até
Velocidade rotativa	40 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,51
Temp. de fluxo	50°C
Procedimento de mistura	
0 a 2 min	Estágio da Batelada 2, acelerador, enxofre,
2 min	Descarga e forma a tira em um moinho de mistura de laboratório (diâmetro 200 mm, comprimento 450 mm, temperaturas de fluxo 50°C)
	Homogeneização: Cortar 3 x à esquerda 3 x à direita e retirar o material de tira 8 x com abertura de rolo estreita (1 mm) e 3 x com abertura de rolo larga (3,5 mm).
Temp. de batelada	< 110°C

Os métodos usados para o teste de borracha estão sintetizados

na Tabela 11.

Tabela 11

Teste físico	Norma/Condições
ML 1+4, 100°C, 2º e 3º Estágios,	DIN 53523/3, ISO 667
Comportamento de pré-vulcanização, 130°C, Tempo de pré-vulcanização t_5 Tempo de pré-vulcanização t_{35}	DIN 53523/4, ISO 667
Teste de Vulkameter, 165°C, Dmax-Dmin (dNm) $t_{10\%}$ (min) e $t_{90\%}$ (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Teste elasticidade em um anel, 23°C Resistência à tração (MPa) Valores dos módulos de elasticidade (MPa) Alongamento ao rompimento (%)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23°C (SH)	DIN 53 505
Propriedades viscoelásticas, 0 a 60°C, 16 Hz, 50 N força inicial e 25 N força de amplitude Módulo complexo E^* (MPa) Fator de perda $\tan \delta$ (-)	DIN 53 513, ISO 2856
Abrasão de DIN, 10 N força (mm^3)	DIN 53 516
Rebote de bola, 60°C (%)	ASTM D 5308
Teste de Fluxômetro de Goodrich, curso de 0,635 cm (0,250 pol.), 25 min, 23°C, Temperatura de contato (°C) Temperatura de punção (°C) Ajuste permanente (%)	DIN 53533, ASTM D 623 A

Tabela 12 mostra os resultados dos testes de tecnologia de borracha. As misturas são vulcanizadas durante 25 minutos a 165°C.

Tabela 12

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 7 (Referência)	Mistura 8	Mistura 9	Mistura 10
ML 1 + 4 2º Estágio	[-]	79	48	49	48
ML 1 + 4 3º Estágio	[-]	67	41	41	40
t ₅	[min]	25,7	31,6	46,0	42,0
T ₃₅	[min]	32,3	47,1	55,6	53,4
t _{10%}	[min]	1,4	2,3	3,3	3,2
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 7 (Referência)	Mistura 8	Mistura 9	Mistura 10
Resistência à tração	[MPa]	16,0	14,3	13,5	13,8
Valor do módulo de Elasticidade 100%	[MPa]	2,0	1,1	1,1	1,1
Valor do módulo de Elasticidade 300%	[MPa]	10,4	5,2	5,2	5,2
Valor do módulo de Elasticidade 300%/100%	[-]	5,2	4,7	4,7	4,7
Alongamento ao rompimento	[%]	400	570	560	570
Dureza Shore A	[-]	63	52	51	50
E* (60°C)	[MPa]	9,9	5,8	5,7	5,6
E* (0°C)	[MPa]	25,7	15,3	14,9	14,7
tan δ (60°C)	[-]	0,124	0,122	0,121	0,119

Como pode ser visto dos dados na Tabela 12, as vantagens das misturas 8, 9 e 10 contendo os silanos de acordo com a invenção encontram-se no comportamento de processamento das misturas. Isto é particularmente reconhecido de forma clara nas viscosidades de Mooney significativamente mais baixas dos estágios de mistura 2 e 3 comparadas ao composto de referência (mistura 7). O resultado é uma processabilidade mais fácil (por exemplo sob extrusão) das misturas. Além disso, o comportamento de pré-vulcanização das misturas 8, 9 e 10 é significativamente melhorado

que pode ser reconhecido pelos valores de t_5 e t_{35} mais altos comparados ao composto de referência. Além disso, valores de $t_{10\%}$ significativamente mais altos comparados ao composto de referência deve ser observado. O resultado é uma confiabilidade de processamento melhorada uma vez que o perigo de uma vulcanização prematura do contrário possível é significativamente reduzido. O fator de reforço (valor do módulo de elasticidade 300%/100%) e a resistência à tração para as misturas 8, 9 e 10 é alta, combinado com os alongamentos ao rompimento significativamente mais altos comparados à mistura de referência 7. As misturas contendo os silanos de acordo com a invenção são caracterizadas em particular por uma mais baixa rigidez dinâmica (E^*) a 0°C comparadas a sua mistura de referência 7. É esperado, portanto que estas misturas tenham propriedades significativamente melhores de inverno, gelo e derrapagem a úmido quando usadas como banda de rodagem. Em baixas temperaturas as misturas endurecem menos que a mistura de referência consideravelmente, e conseqüentemente uma aderência significativamente melhorada à estrada pode ser assumida. Além disso, estas misturas têm um $\tan \delta$ as 60°C ligeiramente mais baixo e desse modo uma resistência à rodagem reduzida, resultando em um consumo de combustível reduzido do veículo onde elas são usados como banda de rodagem.

Desse modo, misturas contendo os silanos de acordo com a invenção exibem uma melhoria significativa nas propriedades de tecnologia de borracha comparadas aos silanos da técnica anterior.

Usando os silanos de acordo com a invenção das misturas 8, 9 e 10, a emissão de hidrocarbonetos voláteis pode ser significativamente reduzida comparado à substância de referência. Os pontos de ebulição dos álcoois de cadeia longa formados por hidrólise do silano ficam acima das temperaturas de processamento e de vulcanização. Conseqüentemente estes permanecem na mistura bruta e no vulcanizado e não são descarregados no ambiente.

30 Exemplo 35:

Investigações de Tecnologia de Borracha do Composto de Organossilício do Exemplo 28

A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 13 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporções em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. O silano de acordo com a invenção é medido na mesma quantidade de peso como Si 69 e Si 266. A equiparação de enxofre que é realizada é necessária *inter alia* para compensar o teor de enxofre mais baixo do silano experimental.

Tabela 13

Substância	Mistura 11 Referência [phr]	Mistura 12 Referência [phr]	Mistura 13 [phr]
1° Estágio			
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80
Si 69	6,4	--	--
Si 266	--	6,4	--
Exemplo 28	--	--	6,4
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1
2° Estágio			
Estágio da Batelada 1			
3° Estágio			
Estágio da Batelada 2			
Vulkacit D	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2
Enxofre	1,5	2,1	2,2

As misturas de borracha são produzidas em um misturador interno que corresponde ao protocolo de mistura na Tabela 10.

Os métodos usados para testar as borrachas estão utilizados na Tabela 11.

5 Tabela 14 mostra os resultados dos testes de tecnologia de borracha. As misturas são vulcanizadas durante 25 minutos a 165°C.

Tabela 14

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 11 (Ref.)	Mistura 12 (Ref.)	Mistura 13
ML 1 + 4	[-]	67	63	55
Dmax-Dmin	[dNm]	17,2	17,6	17,5
T10%	[min]	1,4	2,5	0,9
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 11 (Ref.)	Mistura 12 (Ref.)	Mistura 13
Resistência à tração	[MPa]	16,0	14,2	14,5
Valor do Módulo de Elasticidade 100%	[MPa]	2,0	1,9	1,8
Valor do Módulo de Elasticidade 300%	[MPa]	10,4	9,8	10,9
Valor do Módulo de Elasticidade 300%/100%	[-]	5,2	5,2	6,1
Alongamento ao rompimento	[%]	400	380	360
Dureza Shore A	[-]	63	63	58
Rebote de bola	[%]	64,0	61,5	70,9
Temperatura de contato	[°C]	67	65	53
Temperatura de punção	[°C]	120	118	99
Ajuste permanente	[%]	2,9	3,1	2,2
E* (60°C)	[MPa]	9,9	9,8	7,4
E* (0°C)	[MPa]	25,7	26,0	12,6
tan δ (60°C)	[-]	0,124	0,123	0,095
Abrasão de DIN	[mm ³]	89	94	78

Como pode ser visto dos dados na Tabela 14, a viscosidade de Mooney da mistura 13 contendo o silano de acordo com a invenção é significativamente menor que o valor das misturas de referência 11 e 12. Isto resulta, analogamente aos Exemplos 23, 24 e 34, em uma processabilidade
5 melhor da mistura bruta. Com relação aos dados estáticos do vulcanizado, as resistências à tração e alongamentos ao rompimento têm valores comparáveis, enquanto a mistura 13 contendo o silano de acordo com a invenção
exibe um reforço significativamente mais alto. Isto é reconhecido no valor do módulo de elasticidade mais alto a extensão de 300% e no fator de reforço
10 muito mais alto (valor do módulo de elasticidade 300%/100%). A ligação de sílica-silano-borracha muito alta pode ser vista nesta conexão. Comparado aos resultados do teste Fluxômetro de Goodrich, há menos acúmulo térmico sob tensão dinâmica e uma deformação permanente mais baixa no caso da
mistura 13 comparada às substâncias de referência. A vida útil de uma banda de rodagem dinamicamente submetida à tensão é assim aumentada ao
15 usar o silano do Exemplo 28.

Similarmente, como mostrado no exemplo anterior, a mistura contendo o silano de acordo com a invenção tem uma rigidez dinâmica E^* mais baixa a 0°C que as substâncias de referência. Isto significa um comportamento de derrapagem a úmido e propriedades de gelo e de inverno
20 melhores. Como no Exemplo 24, o valor de $\tan \delta$ a 60°C é também significativamente menor que no caso das duas substâncias de referência, onde a resistência à rodagem é também reduzida. Pneus com uma banda de rodagem contendo o silano de acordo com a invenção do Exemplo 28 podem
25 conduzir a um consumo de combustível significativamente mais baixo de um veículo comparado aos pneus padrões contendo Si 69. Além destas propriedades positivas, a abrasão de DIN da mistura contendo o silano de acordo com a invenção é também consideravelmente reduzida. É desse modo também
30 mostrado aqui, como no Exemplo 24, que usando o silano de acordo com a invenção em uma mistura de banda de rodagem, as propriedades mais importantes de um pneu, a saber, abrasão, derrapagem a úmido e resistência à rodagem são significativamente melhoradas.

Exemplo 36:

Investigações de Tecnologia de Borracha do Composto de Organossilício dos Exemplos 29 e 25

- 5 A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 15 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporções em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. Os silanos de acordo com a invenção são medidos em quantidades equimolares com respeito a 6,4 phr Si 69 referido ao silício.

Tabela 15

Substância	Mistura	Mistura
	14	15
	Referência	[phr]
	[phr]	
1º Estágio		
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80
Exemplo 29	16,5	--
Exemplo 25	--	20,6
ZnO	3	3
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1
2º Estágio		
Estágio da Batelada 1		
3º Estágio		
Estágio da Batelada 2		
Vulkacit D	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2
Enxofre	1,5	1,5

As misturas de borracha são preparadas em um misturador interno de acordo com o protocolo de mistura dado na Tabela 10.

Os métodos usados para testar a borracha estão sintetizados na Tabela 11.

5 Tabela 16 mostra os resultados dos testes de tecnologia de borracha. As misturas são vulcanizadas durante 25 minutos a 165°C.

Tabela 16

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 14 (Ref.)	Mistura 15
ML 1 + 4 2º Estágio	[-]	54	48
ML 1 + 4 3º Estágio	[-]	47	41
t ₅	[min]	30,9	31,6
t ₃₅	[min]	42,7	47,1
T10%	[min]	2,2	2,3
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 14 (Ref.)	Mistura 15
Resistência à tração	[MPa]	12,9	14,3
Valor do Módulo de Elasticidade 100%	[MPa]	1,2	1,1
Valor do Módulo de Elasticidade 300%	[MPa]	6,0	5,2
Valor do Módulo de Elasticidade 300%/100%	[-]	5,0	4,7
Alongamento ao rompimento	[%]	480	570
Dureza Shore A	[-]	54	52

Como pode ser visto na base dos dados na Tabela 16, o silano completamente transesterificado da mistura 15 exibe uma queda mais rápida e mais alta na viscosidade de Mooney que o silano da mistura 14. Além disso, o comportamento de pré-vulcanização é melhor. É desse modo evidente que o produto mais altamente transesterificado de acordo com a invenção tem pelo menos a mesma, se não até mais alta, taxa de ligação que a sílica. Isto é particularmente surpreendente uma vez que é conhecido que grupos alcóxi de cadeia longa são mais não-reativos com respeito à hidrólise que os

10

15

- grupos alcóxi de cadeia curta, como o grupo etóxi quase exclusivamente usado. O quadro de propriedades opostas teria sido esperado. Os dados de alongamento elásticos são da mesma ordem, o silano de acordo com a invenção do Exemplo 25 tendo um alongamento ao rompimento significativamente mais alto.

Exemplo 37:

Investigações de Tecnologia de Borracha dos Compostos de Organossilício dos Exemplos 30 e 17

- A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 17 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporções em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. Os silanos de acordo com a invenção são medidos em quantidades equimolares com respeito a 6,4 phr Si 69 referido ao silício.

Tabela 17

Substância	Mistura 16 Referência [phr]	Mistura 17 [phr]
1º Estágio		
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80
Exemplo 30	12,8	--
Exemplo 17	--	15,0
ZnO	3	3
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1
2º Estágio		

Substância	Mistura 16 Referência [phr]	Mistura 17 [phr]
Estágio da Batelada 1		
3º Estágio		
Estágio da Batelada 2		
Vulkacit D	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2
Enxofre	1,5	1,5

As misturas de borracha são preparadas em um misturador interno de acordo com o protocolo de mistura dado na Tabela 10.

Os métodos usados para testar a borracha são sumarizados na Tabela 11.

Tabela 18 mostra os resultados dos testes de tecnologia de borracha. As misturas são vulcanizadas durante 20 minutos a 165°C.

Tabela 18

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 16 (Ref.)	Mistura 17
ML 1 + 4	[-]	45	42
Dmax-Dmin	[dNm]	15,4	14,0
t10%	[min]	3,0	2,9
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 14 (Ref.)	Mistura 15
Resistência à tração	[MPa]	12,1	12,1
Valor do Módulo de Elasticidade 100%	[MPa]	1,3	1,1
Valor do Módulo de Elasticidade 300%	[MPa]	6,6	5,6
Valor do Módulo de Elasticidade 300%/100%		5,1	5,1

Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 14 (Ref.)	Mistura 15
Alongamento ao rompimento	[%]	440	490
Dureza Shore A	[-]	54	52
Rebote de bola	[%]	66,3	67,9
E* (0°C)	[MPa]	9,4	8,4
tan δ (60°C)	[-]	0,091	0,091

Neste exemplo também o silano de acordo com a invenção do Exemplo 17 mostra, ao contrário da expectativa, vantagens na viscosidade comparadas o produto menos transesterificado do Exemplo 30. Além disso, há outras vantagens no comportamento de alongamento elástico por causa do alongamento ao rompimento mais alto com o mesmo fator de reforço. O rebote de bola um pouco mais alto a 60°C indica vantagens na resistência à rodagem, enquanto o E* baixo a 0°C é vantajoso com respeito ao comportamento de derrapagem a úmido.

10 Exemplo 38:

Investigações de Tecnologia de Borracha dos Compostos de Organossilício dos Exemplos 31, 32 e 33

15 A formulação usada para as misturas de borracha é dada na Tabela 19 a seguir. Nesta, a unidade phr denota proporções em peso, referida a 100 partes da borracha bruta usada. Os silanos de acordo com a invenção são medidos em quantidades equimolares referidas ao silício.

Tabela 19

Substância	Mistura 18	Mistura 19	Mistura 20
	Referência [phr]	[phr]	[phr]
1° Estágio			
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30

Substância	Mistura 18 Referência [phr]	Mistura 19 [phr]	Mistura 20 [phr]
1º Estágio			
Ultrasil 7000 GR	80	80	80
Exemplo 31	5,4	--	--
Exemplo 32	--	6,72	--
Exemplo 33	--	--	7,92
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1
2º Estágio			
Estágio da Batelada 1			
3º Estágio			
Estágio da Batelada 2			
Vulkacit D	0,25	0,25	0,25
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,5	0,5	0,5
Enxofre	2,2	2,2	2,2

As misturas de borracha são preparadas em um misturador interno de acordo com o protocolo de mistura dado na Tabela 10.

Os métodos usados para testar a borracha estão sintetizados na Tabela 11.

- 5 Tabela 20 mostra os resultados dos testes de tecnologia de borracha. As misturas são vulcanizadas durante 25 minutos a 165°C.

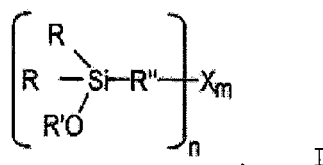
Tabela 20

Dados Brutos da Mistura	Unidades	Mistura 18 (Ref.)	Mistura 19	Mistura 20
ML 1 + 4, 3º Estágio	[-]	60	57	57
t ₅	[min]	20,7	22,2	24,1
t ₃₅	[min]	24,5	28,1	32,0
t _{10%}	[min]	2,0	2,1	2,3
Dados do vulcanizado	Unidades	Mistura 18 (Ref.)	Mistura 19	Mistura 20
Resistência à tração	[MPa]	12,2	12,6	12,0
Valor do Módulo de Elasticidade 100%	[MPa]	1,7	1,8	1,8
Valor do Módulo de Elasticidade 300%	[MPa]	11,3	11,5	11,9
Valor do Módulo de elasticidade 300%/100%	[-]	6,6	6,4	6,6
Alongamento ao rompimento	[%]	310	320	300
Dureza Shore A	[-]	56	58	56
E* (0°C)	[MPa]	12,3	10,4	9,8
Tan δ (60°C)	[-]	0,102	0,096	0,095
Rebote de bola, 60°C,	[%]	71,2	72,2	72,3

Neste exemplo também os silanos de acordo com a invenção dos Exemplos 32 e 33 mostram as vantagens similarmente já descritas com respeito à viscosidade e comportamento de processamento comparados ao produto menos transesterificados do Exemplo 31. O comportamento de pré-vulcanização é também melhorado. Isto leva a uma confiabilidade de processamento mais alta, por exemplo, sob extrusão. Também será esperado que o comprimento da cadeia dos grupos alcóxi de cadeia longa tenha influência menos significativamente nos valores gerais de tecnologia de borracha que o grau de transesterificação. Isto é reconhecido pelo fato que as diferenças nos valores de borracha das misturas 19 e 20 são menores comparadas à mistura de referência 18.

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos de organossilício, caracterizados pelo fato de que apresentam a fórmula geral I



em que R é idêntico ou diferente e denota um grupo de R'O ou grupo C₁-C₁₂-alquila,

R' é idêntico ou diferente e denota um grupo alquila ou alquenila de ligação simples ramificada ou não-ramificada C₁₂-C₂₄, grupo arila, grupo aralquila ou R'''₃Si onde R''' denota um grupo alquila ou alquenila ramificada ou não-ramificada C₁-C₃₀, grupo aralquila ou grupo arila,

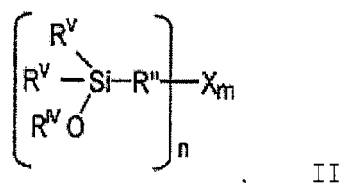
R'' é um grupo hidrocarboneto C₁-C₃₀ de ligação dupla ramificado ou não-ramificado, saturado ou insaturado, alifático, aromático ou alifático/aromático misturado,

X denota SH onde n=1 e m=1, SCN onde n=1 e m=1, ou S onde n=2 e m=1-14, e misturas destes.

2. Compostos de organossilício de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que são suportados em um veículo orgânico ou inorgânico inerte ou são previamente reagidos com um veículo orgânico ou inorgânico.

3. Compostos de organossilício de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que os compostos de organossilício da fórmula geral I são oligopolimerizados ou polimerizados.

4. Processo para a produção dos compostos de organossilício da invenção como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os silanos da fórmula geral II



em que R^V são idênticos ou diferentes e denotam um grupo R^{IV}O- ou C₁-C₁₂-

alquila, R^{IV} é idêntico ou diferente e denota um grupo metila ou etila, é cataliticamente reagido com álcoois da fórmula geral $R'-OH$ em que R' tem o significado dado acima, com a eliminação de $R^{IV}OH$, em que a razão molar dos grupos $R'-OH$ para $R^{IV}O-$ é pelo menos 1 e $R^{IV}OH$ é contínua ou descontinua-
5 continuamente removido da mistura de reação.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que álcoois puros ou misturas de álcoois são usadas como álcoois da fórmula geral $R'-OH$.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo
10 fato de que catalisadores livres de metal ou contendo metal são usados como catalisador.

7. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que os compostos do 3º-7º grupo, do 13º-14º grupo e/ou do grupo de lantanídeos são usados como compostos de metal.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo
15 fato de que os alcóxidos de titânio são usados como compostos de metal.

9. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que ácidos orgânicos são usados como catalisador.

10. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado
20 pelo fato de que a reação é realizada sob a exclusão de umidade e oxigênio e sob pressão reduzida.

11. Misturas de borracha, caracterizadas pelo fato de que con-
têm borracha, agente de enchimento, opcionalmente outras substâncias au-
xiliares de borracha, como também pelo menos um composto de organossi-
25 lício como definido na reivindicação 1, 2 ou 3.

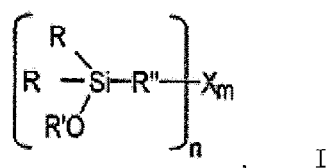
12. Uso das misturas de borracha como definidas na reivindica-
ção 11, caracterizado pelo fato de que é na produção de artigos moldados.

13. Uso das misturas de borracha como definidas na reivindica-
ção 11, caracterizado pelo fato de que é na produção de pneumáticos, ban-
30 das de rodagem, revestimentos de cabos, mangueiras, cintos de segurança, correias transveículos, coberturas de rolos, pneus, solas de sapato, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

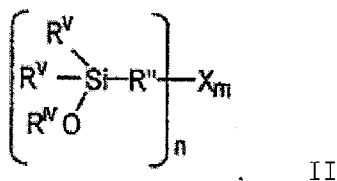
RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS, MISTURAS DE BORRACHA, BEM COMO USO DAS MESMAS".

5 A presente invenção refere-se a compostos de organossilício da fórmula geral I



que são produzidos cataliticamente reagindo os silanos da fórmula geral II



10 com álcoois da fórmula geral R'-OH, com a eliminação de R^{IV}OH, em que a razão molar dos grupos R'-OH para R^{IV}O- é pelo menos 1 e R^{IV}OH é contínua ou descontinuamente removido da mistura de reação.

Os compostos de organossilício podem ser usados como agentes de acoplamento em misturas de borracha reforçadas com agente de enchimento.