



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0203045-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, 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 0203045-4

(22) Data do Depósito : 01/08/2002

(43) Data da Publicação do Pedido : 27/05/2003

(51) Classificação Internacional : C07F 7/18

(30) Prioridade Unionista : 06/08/2001 DE 101 37 809.2; 22/12/2001 DE 101 63 941.4; 24/05/2002 DE 102 23 073.0

(54) Título : Compostos de organossilício, seu processo de produção, seus usos e misturas de borracha

(73) Titular : Evonik Degussa GmbH, Sociedade Alemã. Endereço: Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Alemanha (DE).

(72) Inventor : Ulrich Deschler. Endereço: Spessartstrasse 22, D-63877 Sailauf, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Roland Krafczyk. Endereço: Barrystrasse 6, D-79618 Rheinfelden, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Hans-Detlef Luginsland. Endereço: Raderberger Strasse 147, D-50968 Koeln, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Karsten Kort. Endereço: Solvaystrasse 10A, D-79639 Wyhlen, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Ingo Kiefer. Endereço: AM Schlierbach 5, D-79650 Schopfheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Michael Horn. Endereço: Meisenrain 11, D-79618 Rheinfelden, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 29/04/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO, SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, SEUS USOS, E MISTURAS DE BORRACHA"**.

5 Esta invenção se refere a compostos de organossilício, a um processo para a sua produção e ao seu uso.

É conhecido como usando silanos como promotores de adesão. Aminoalquiltrialcoxissilanos, tais como, por exemplo, 3-amino-propiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano, metacriloxialquiltrialcoxissilanos, tal como, por exemplo, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, polissulfano alquiltrialcoxissilanos, tais como, por exemplo, bis[3-trietóxi-sililpropil]polisulfano e bis[3-trietoxisililpropil]-dissulfano e mercaptoalquiltrialcoxissilano e 3-mercapto-propiltriethoxissilano como promotores de adesão entre os materiais inorgânicos, por exemplo, fibras de vidro, metais ou materiais de enchimento de óxido, e polímeros orgânicos, tais como termofixos, termoplásticos e elásticos, ou como agentes de reticulação e agentes modificadores de superfície.

Estes promotores de adesão ou agentes de acoplamento ou de ligação formam ligações tanto com o cargas quanto com o elastômero, assim assegurando boa interação entre a superfície de cargas e o elastômero. Eles reduzem a viscosidade de mistura e facilitam a dispersão de cargas.

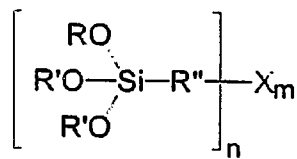
É, além do mais, conhecido que usando-se promotores de adesão de silano comerciais convencionais (DE 22 55 577) tendo três substituintes de alcóxi sobre o átomo de silício resultam na liberação de quantidades consideráveis de álcool durante e depois da ligação ao cargas. Uma vez que os silanos usados são em geral quantidades consideráveis, de trimetóxi- e trietóxi-substituídas dos álcoois correspondentes metanol e etanol são liberados.

É, além do mais, conhecido que silanos metóxi- e etóxi-substituídos são mais reativos do que os silanos alcóxi-substituídos de cadeia longa correspondentes e são assim capazes de se ligarem ao cargas mais rapidamente, tal que, razões econômicas, não é possível dispensar o uso de silanos metóxi- e etóxi-substituídos.

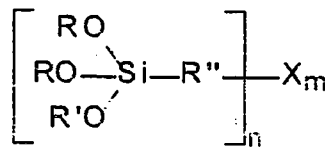
Uma desvantagem de compostos de organossilício conhecidos é a liberação de álcoois voláteis, tais como metanol e etanol, para dentro do ambiente durante e depois da ligação do silano ao material de enchimento.

- O objetivo da invenção é produzir compostos de organossilício que liberam quantidades menores de álcool volátil durante a ligação ao material de enchimento e simultaneamente têm reatividade elevada.

A presente invenção prevê compostos de organossilício da fórmula geral I e/ou II



I



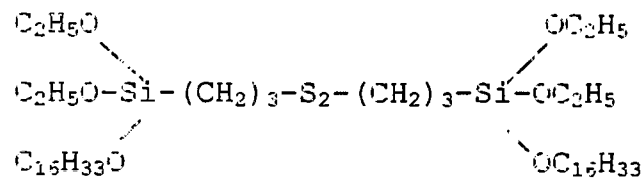
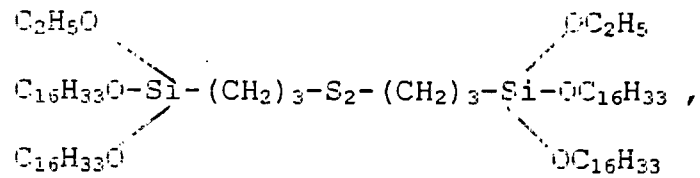
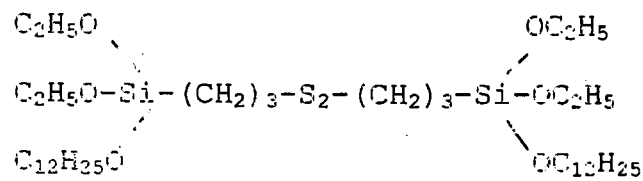
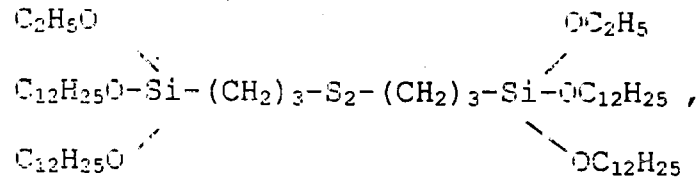
II

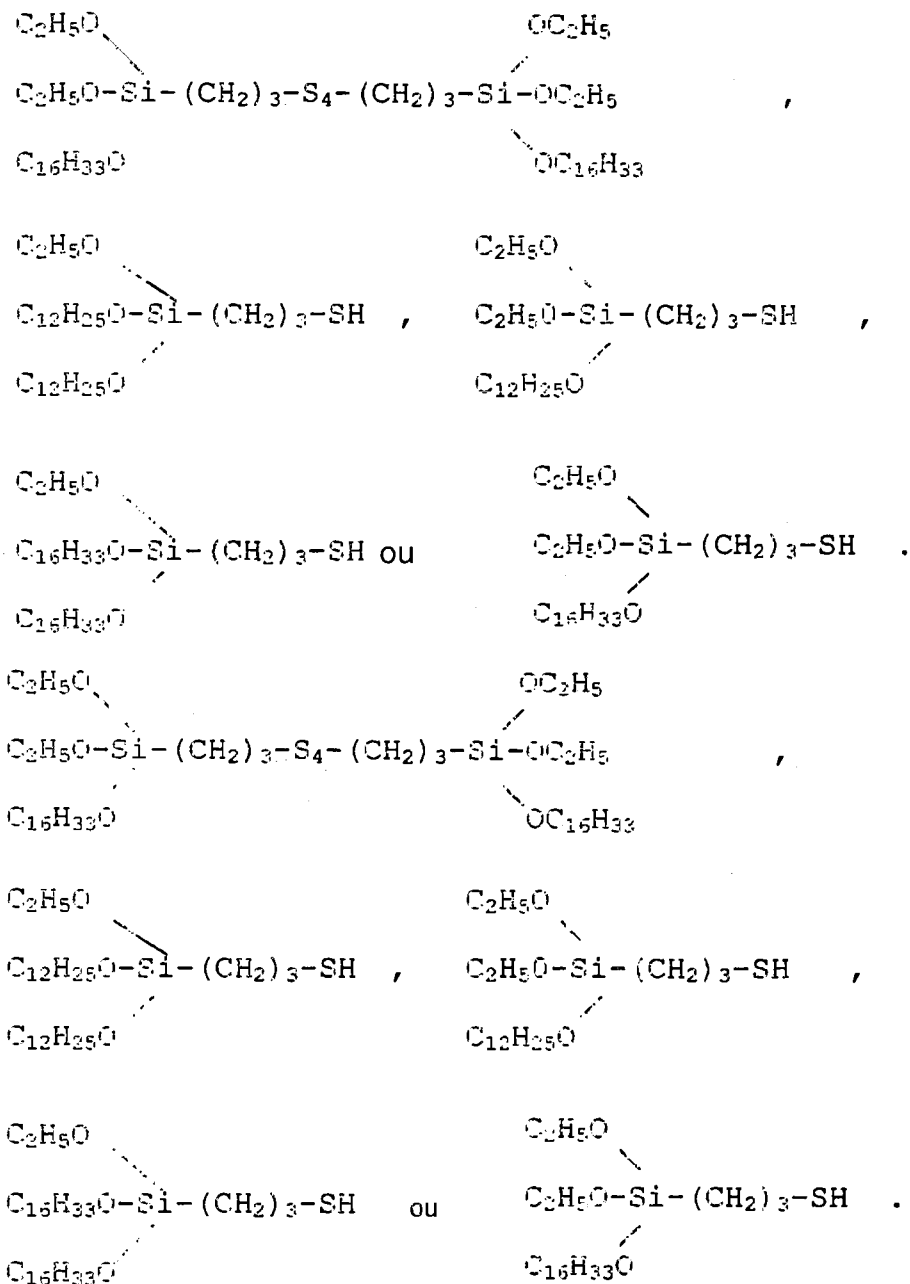
em que R é um grupo metila ou etila,

- 10 R' é idêntico ou diferente e é um grupo C₉-C₃₀ alquenila ou alquila monovalente ramificado ou não-ramificado, grupo arila, grupo aralquila, grupo de C₂-C₃₀ alquil éter ramificado ou não-ramificado, grupo de C₂-C₃₀ alquil poliéter ramificado ou não-ramificado ou R'''₃Si, onde R''' é grupo C₁-C₃₀ alquila ou alquenila ramificado ou não-ramificado, grupo aralquila ou grupo arila,
- 15 R'' é um grupo hidrocarboneto de C₁-C₃₀ divalente alifático/aromático misto ou saturado ou insaturado, alifático, aromático ramificado ou não ramificado, X é NH_(3-n) onde n = 1, 2, 3 e m = 1, O(C=O)-R''' onde n = 1 e m = 1, SH onde n = 1 e m = 1, S onde n = 2 e m = 1-10 e suas misturas, S(C=O)-R''' onde n = 1 e m = 1 ou H onde n = 1 e m = 1.
- 20 R'' pode significar CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH(CH₃), CH₂CH(CH₃), C(CH₃)₂, CH(C₂H₅), CH₂CH₂CH(CH₃), CH₂CH(CH₃)CH₂ ou

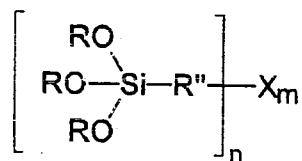


Compostos de organossilício de acordo com a invenção da fórmula I ou II podem ser:





A presente invenção também provê um processo para a produção dos compostos de organossilício de acordo com a invenção, processo esse que é caracterizado pelo fato de que silanos da fórmula geral III



III

em que R, R'', X, m e n têm os significados afirmados acima, são reagidos

com álcoois da fórmula geral R'-OH, e que R' exibe o significado afirmado acima, com eliminação de R-OH, e R-OH é continuamente separado da misturação de reação por destilação.

No processo de acordo com a invenção, uma mistura pode ser obtida em que nenhum, um, dois ou três dos grupos RO são substituídos por grupos R'O A razão dos grupos RO para grupos R'O pode ser determinada pela razão molar do silano da fórmula geral III para o álcool da fórmula geral R'-OH. Por exemplo, quando $n = 1$, um composto de organossilício tendo uma composição média de acordo com a fórmula I pode ser produzida por reação de dois moles equivalentes do álcool da fórmula geral R'-OH com um mol equivalente do silano da fórmula geral III. Por exemplo, quando $n = 2$, um composto de organossilício tendo uma composição média de acordo com a fórmula I pode ser produzido por reação de quatro moles equivalentes do álcool da fórmula geral R'-OH com um mol equivalente do silano da fórmula geral III.

A mistura pode ser usada como está ou separada em compostos individuais.

Quando $R' = R''_3\text{Si}$, o silano da fórmula geral III pode ser reagido com $R''_3\text{Si-OH}$ ou com $R''_3\text{Si-O-SiR''}_3$. O composto $R''_3\text{Si-O-SiR''}_3$ pode hidrolisar para fornecer $R''_3\text{Si-OH}$ e reagir com o silano da fórmula geral III.

A reação pode ser acelerada por catalisadores neutros, ácidos ou básicos, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido para-toluenossulfônico, solução de hidróxido de sódio, solução de hidróxido de potássio, metilato de sódio, etilato de sódio, Deloxan ASP I/9, resinas de troca de íons Amberlyst 15 ou compostos de metal.

Compostos de metal podem também ser compostos de metal de transição.

Compostos de metal que podem ser usados para os catalisadores são cloreto de metal, óxidos de metal, oxicloretos de metal, alcóxidos de metal, oxialcóxidos de metal, amidas de metal, imidas de metal ou compostos de metal de transição com múltiplos ligantes ligados. O que se segue

- pode, por exemplo, ser usado como compostos de metais: haletos, amidas ou alcóxidos de grupo 3 principal ($M^{3+} = B, Al, Ga, In, Tl$: $M^{3+}(OMe)_3$, $M^{3+}(OC_3H_7)_3$, $M^{3+}(OC_4H_9)_3$), haletos, óxidos, imidas, alcóxidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre os compostos do grupo lantanida (terras raras, números atômicos 58 a 71 no sistema periódico de elementos),
- 5 haletos, óxidos, imidas, alcóxidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre compostos do subgrupo 3 ($M^{3+} = Sc, Y, La$: $M^{3+}(OMe)_3$, $M^{3+}(OEt)_3$, $M^{3+}(OC_3H_7)_3$, $M^{3+}(OC_4H_9)_3$, $cpM^{3+}(Cl)_2$, $cpM^{3+}(OMe)_2$, $cpM^{3+}(OEt)_2$, $cpM^{3+}(NMe_2)_2$ onde $cp =$ ciclopentadienila),
- 10 haletos, amidas, tiolatos ou alcóxidos do grupo principal 4 ($M^{4+} = Si, Ge, Sn, Pb$: $M^{4+}(OMe)_4$, $M^{4+}(OEt)_4$, $M^{4+}(OC_3H_7)_4$, $M^{4+}(OC_4H_9)_4$; $M^{2+} = Sn, Pb$: $M^{2+}(OMe)_2$, $M^{2+}(OEt)_2$, $M^{2+}(OC_3H_7)_2$, $M^{2+}(OC_4H_9)_2$, dilaurato de estanho, diacetato de estanho, $Sn(OBu)_2$), haletos, óxidos, imidas, alcóxidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre compostos do subgrupo 4 ($M^{4+} = Ti, Zr, Hf$: $M^{4+}(F)_4$, $M^{4+}(Cl)_4$, $M^{4+}(Br)_4$, $M^{4+}(I)_4$; $M^{4+}(OMe)_4$, $M^{4+}(OEt)_4$, $M^{4+}(OC_3H_7)_4$, $M^{4+}(OC_4H_9)_4$, $cp_2Ti(Cl)_2$, $cp_2Zr(Cl)_2$, $cp_2Hf(Cl)_2$, $cp_2Ti(OMe)_2$, $cp_2Zr(OMe)_2$, $cp_2Hf(OMe)_2$, $cpTi(Cl)_3$, $cpZr(Cl)_3$, $cpHf(Cl)_3$; $cpTi(OMe)_3$, $cpZr(OMe)_3$, $cpHf(OMe)_3$, $M^{4+}(NMe_2)_4$, $M^{4+}(NEt_2)_4$, $M^{4+}(NHC_4H_9)_4$),
- 15 haletos, óxidos, imidas, alcóxidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre compostos do subgrupo 5 (M^{5+} , M^{4+} ou $M^{3+} = V, Nb, Ta$: $M^{5+}(OMe)_5$, $M^{5+}(OEt)_5$, $M^{5+}(OC_3H_7)_5$, $M^{5+}(OC_4H_9)_5$, $M^{3+}O(OMe)_3$, $M^{3+}O(OEt)_3$, $M^{3+}O(OC_3H_7)_3$, $M^{3+}O(OC_4H_9)_3$, $cpV(OMe)_4$, $cpNb(OMe)_3$, $cpTa(OMe)_3$; $cpV(OMe)_2$, $cpNb(OMe)_3$, $cpTa(OMe)_3$),
- 20 haletos, óxidos, imidas, alcóxidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre compostos do subgrupo 6 (M^{6+} , M^{5+} ou $M^{4+} = Cr, Mo, W$: $M^{6+}(OMe)_6$, $M^{6+}(OEt)_6$, $M^{6+}(OC_3H_7)_6$, $M^{6+}(OC_4H_9)_6$, $M^{6+}O_2(OMe)_4$, $M^{6+}O_2(OEt)_4$, $M^{6+}O(OC_3H_7)_4$, $M^{6+}O_2(OC_4H_9)_4$, $M^{6+}O_2(OMe)_2$, $M^{6+}O_2(OEt)_2$, $M^{6+}O_2(OC_3H_7)_2$, $M^{6+}O_2(OC_4H_9)_4$,
- 25 haletos, óxidos, imidas, alcóxidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre compostos do subgrupo 6 (M^{6+} , M^{5+} ou $M^{4+} = Cr, Mo, W$: $M^{6+}(OMe)_6$, $M^{6+}(OEt)_6$, $M^{6+}(OC_3H_7)_6$, $M^{6+}(OC_4H_9)_6$, $M^{6+}O_2(OMe)_4$, $M^{6+}O_2(OEt)_4$, $M^{6+}O(OC_3H_7)_4$, $M^{6+}O_2(OC_4H_9)_4$, $M^{6+}O_2(OMe)_2$, $M^{6+}O_2(OEt)_2$, $M^{6+}O_2(OC_3H_7)_2$, $M^{6+}O_2(OC_4H_9)_4$,
- 30

$M^{6+}O_2(OSiMe_3)_2$ ou

haletos, óxidos, imidas, alcóóidos, amidas, tiolatos e combinações das classes mencionadas de substituintes com múltiplos ligantes ligados sobre com-

- postos do subgrupo 7 (M^{7+} , M^{6+} , M^{5+} ou M^{4+} = Mn, Re: $M^{7+}O(OMe)_5$,
 5 $M^{7+}O(OEt)_5$, $M^{7+}O(OC_3H_7)_5$, $M^{7+}O(OC_4H_9)_5$, $M^{7+}O_2(OMe)_3$, $M^{7+}O_2(OEt)_3$,
 $M^{7+}O_2((C_3H_7)_3)$, $M^{7+}O_2(OC_4H_9)_3$, $M^{7+}O_2(OSiMe_3)_3$, $M^{7+}O_3(OSiMe_3)$,
 $M^{7+}O_3(CH_3)$).

Os compostos de metal podem ter um sítio de coordenação livre sobre o metal.

- 10 Compostos de metal que são formados por adição de água para fornecer compostos de metal hidrolisáveis podem também ser usados como catalisadores.

Em uma concretização particular, titanatos, tal como, por exemplo, ortotitanato de tetra-n-butila ou ortotitanato de tetra-isopropila, podem
 15 ser usados como catalisadores.

Os compostos de metal podem ser anidros, como um resultado do qual globalmente menos água é introduzida para dentro da mistura de reação e menos compostos silanos oligoméricos são obtidos.

A reação pode ser realizada a temperaturas de entre 20 e 200°C.

- 20 A fim de evitar reações de condensação, pode ser vantajoso realizar a reação em uma atmosfera anidra, de preferência em uma atmosfera de gás inerte.

- Os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem ser usados como promotores de adesão entre os materiais inorgânicos
 25 (por exemplo, fibras de vidro, metais, materiais de enchimento de óxido, sílicas) e polímeros orgânicos (por exemplo, termofixos, termoplásticos, elastômeros), ou como agentes de reticulação e agentes modificadores de superfície. Os compostos de organossilício de acordo com a invenção podem ser usados como promotores de adesão em pneus enchidos com sílica e/ou
 30 amido.

A presente invenção também provê misturas de borracha, que são caracterizadas pelo fato de que elas contêm borracha, material de en-

enchimento, tais como, por exemplo, sílica precipitada, opcionalmente outras substâncias auxiliares de borracha, bem como pelo menos um composto de organossilício de acordo com a invenção.

5 O composto de organossilício de acordo com a invenção pode ser usado em quantidades de 0,1 a 20% em peso em relação à quantidade de borracha usada.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção e os materiais de enchimento podem de preferência ser adicionados em temperaturas de composição de 100 a 200°C. Eles podem, no entanto, também ser
10 adicionados em temperaturas mais baixas (40 a 100°C), por exemplo, juntamente com outras substâncias auxiliares de borracha.

O composto de organossilício pode ser adicionado ao processo de mistura tanto na forma pura quanto aplicado sobre um suporte inorgânico ou orgânico inerte. Materiais de suporte preferidos são sílicas, ceras, termoplásticos, silicatos naturais ou sintéticos, óxido de alumínio ou negros-
15 de-fumo.

Os seguintes materiais de enchimento podem ser usados como materiais de enchimento para as misturas de borracha de acordo com a invenção:

20 - negros-de-fumo: os negros-de-fumo a serem usados para esta finalidade são produzidos usando-se processos de negro-de-fumo, negro-de-tornalha ou negro-de-gás e tem áreas de superfície de BET de 20 a 200 m²/g, tais como negros de SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF ou GPF. Os negros-de-fumo podem opcionalmente também conter heteroátomos tal como, por exemplo,
25 Si.

- sílicas altamente dispersas produzidas, por exemplo, por precipitação de soluções de silicatos ou hidrólise de chama de haletos de silício, com áreas de superfície específica de 5 a 1000, de preferência de 20 a 400 m²/g (área de superfície de BET) e com tamanhos de partículas primárias de 10 a 400
30 nm. As sílicas podem opcionalmente também assumir a forma de óxidos mistos com outros óxidos de metal, tais como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn e titânio.

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

- 5 - hidróxidos e óxidos de alumínio naturais ou sintéticos
 - silicatos naturais, tais como caulim e outras sílicas de ocorrência natural.
 - fibras de vidro e produtos de fibra de vidro (esteiras, fios) ou microcontas de vidro.

Sílicas altamente dispersas, produzidas por precipitação de soluções de silicatos, com áreas de superfície de BET de 20 a 400 m²/g podem de preferência ser usadas em quantidades de 5 a 150 partes em peso, em cada caso em relação a 100 partes de borracha.

Os materiais de enchimento mencionados podem ser usados individualmente ou como uma mistura. Em uma concretização particularmente preferida do processo, 10 a 150 partes em peso de materiais de enchimento de cor clara, opcionalmente juntamente com 0 a 100 partes em peso de negro-de-fumo, e 0,3 a 10 partes em peso de um composto dos organossilanos oligoméricos de acordo com a invenção, em cada caso em relação a 100 partes em peso de borracha, podem ser usados para produzir as misturas.

Não apenas borracha natural mas também borrachas sintéticas são adequadas para a produção das misturas de borracha de acordo com a invenção. Borrachas sintéticas preferidas são descritas, por exemplo, em W. Hofmann, *Kautschuk-technologie*, Genter Verlag, Stuttgart 1980, Elas incluem, *inter alia*,

- 25 - polibutadieno (BR)
 - poliisopreno (IR)
 - copolímeros de estireno/butadieno com teor de estireno de 1 a 60, de preferência de 2 a 50% em peso (SBR)
 30 - copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR)
 - copolímeros de butadieno/acrilonitrila com teor de acrilonitrila de 5 a 60, de preferência de 10 a 50% em peso (NBR)

- borracha de MBR parcialmente ou totalmente hidrogenaria (HNBR)
- copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM)

bem como misturas destas borrachas. Borrachas de S-SBR anionicamente polimerizadas (SBR em solução) com uma temperatura de transição vítrea de acima de -50°C e as suas misturas com borrachas de dieno são de interesse particular para a produção de pneus automotivos.

Os vulcanizados de borracha de acordo com a invenção podem conter outras substâncias auxiliares de borracha, tais como aceleradores de reação, antioxidantes, estabilizadores a calor, estabilizadores a luz, antiozonante, auxiliares de processamento, plastificantes, agentes de pegajosidade, agentes de expansão, corantes, pigmentos, ceras, diluentes, ácidos orgânicos, retardadores, óxidos de metal bem como ativadores, tais como trietanolamina, polietileno glicol, hexanotriol, que são conhecidos na indústria de borracha.

As substâncias auxiliares de borracha podem ser usadas em quantidades conhecidas que são determinadas, *inter alia*, pela aplicação pretendida. Quantidades convencionais são, por exemplo, quantidades de 0,1 a 50% em peso em relação à borracha. Substâncias doadoras de enxofre ou de enxofre podem ser usadas como agentes de vulcanização. As misturas de borracha de acordo com a invenção podem, além do mais, conter aceleradores de vulcanização. Exemplos de aceleradores de vulcanização adequados são mercaptobenzotiazóis, sulfenamidas, guanidinas, tiuramos, ditiocarbamatos, tioureias e tiocarbonatos. Os aceleradores de vulcanização e enxofre são usados em quantidades de 0,1 a 10% em peso, de preferência de 0,1 a 5% em peso em relação à borracha.

Vulcanização das misturas de borracha de acordo com a invenção podem se processar a temperaturas de 100 a 200°C , de preferência de 130 a 180°C , opcionalmente sob uma pressão de 10 a 200 bar. Combinação das borrachas com o material de enchimento, opcionalmente substâncias auxiliares de borracha e o composto de organossilício de acordo com a invenção podem ser realizadas em unidades de misturação conhecida, tais como moinhos de rolos, misturadores internos e extrusoras de combinação.

As misturas de borracha de acordo com a invenção são adequadas para a produção de moldagens, por exemplo, para a produção de pneus pneumáticos, bandas de rolagem de pneu, revestimentos de cabo, mangueiras, correias de acionamento, correias de transporte, coberturas de rolo, pneus, solas de sapato, anéis de vedação e componentes de amortecimento.

Os compostos de organossilício de acordo com a invenção têm a vantagem de que, em reatividade constante, menos metanol ou etanol é liberado do que com silanos conhecidos. Devido à sua inatividade, os álcoois não voláteis não são separados do silano ou, devido a sua não volatilidades, permanecem na matriz de polímero. Em qualquer caso, eles não são liberados para dentro do ambiente.

Exemplo 1:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde R = etila, R" = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8) e 70,0 g de 1-dodecanol (R' = C₁₂H₂₅) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 1,0 g de Amberlyst 15. A solução amarelada é aquecida até 100-130°C, o etanol resultante removido por destilação e 210 g de 1-dodecanol são adicionados gota a gota no período de 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. Em relação ao fim da reação, a temperatura é sumariamente aumentada para 150°C. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 50 mbar. 408,5 g (99,4%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = C₁₂H₂₅, R" = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8 são obtidos.

Exemplo 2:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde R = etila, R" = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8) e 70,0 g de 1-dodecanol (R' = C₁₂H₂₅) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 0,7 g de monidrato de ácido p-toluenossulfônico. A solução amarelada é aquecida para 100-105°C, o etanol

resultante removido por destilação e 210 g de 1-dodecanol são adicionados gota a gota no período de 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. Em relação ao fim da reação, a temperatura é sumariamente aumentada para 130°C. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 50 mbar. 389,1 g (94,7%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = C₁₂H₂₅, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8 são obtidos.

Exemplo 3:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde R = etila, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8) e 60,6 g de monobutila éter de dietileno glicol (R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₄H₉) são inicialmente introduzidos a temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 1,0 g de Amberlyst 15. A solução amarelada é aquecida para 115-130°C, o etanol resultante removido por destilação e 183,2 g de monobutil de éter de dietileno glicol são adicionados gota a gota no período de 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 25 mbar. 367,2 g (98,2%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₄H₉, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8 são obtidos.

Exemplo 4:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde R = etila, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8) e 60,9 g de monobutil de éter de dietileno glicol (R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₄H₉) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 0,7 g de monohidrato de ácido p-toluenossulfônico. A solução amarelada é aquecida para 120-130°C, o etanol resultante removido por destilação e 182,8 g de monobutil de éter de dietileno glicol são adicionados gota a gota no período de 1,5 h. O etanol resultante é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 20 mbar. 358,5 g (95,1%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila,

$R' = (\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-C}_3\text{H}_9$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$ são obtidos.

Exemplo 5:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde
 5 $R = \text{etila}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$) e 80,5 g de 1-tetradecanol ($R' = \text{-C}_{14}\text{H}_{29}$) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 0,7 g de monohidrato de ácido p-toluenossulfônico. A solução amarelada é aquecida para 120-130°C, o etanol
 10 resultante removido por destilação e 241,7 g de tetradecanol são adicionados no período de 2 h. O etanol resultante é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 20 mbar. 432,1 g (95,4%) de um líquido amarelo da fórmula I onde $R = \text{etila}$, $R' = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$ são obtidos.
 15

Exemplo 6:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde
 $R = \text{etila}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$) e 80,5 g de 1-tetradecanol ($R' = \text{-C}_{14}\text{H}_{29}$) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo
 20 de destilação e são combinados com 1,0 g de Deloxan ASP I/9 da Degussa. A solução amarelada é aquecida para 120-130°C, o etanol resultante removido por destilação e 241,7 g de tetradecanol são adicionados no período 2 h. O etanol resultante é continuamente removido por destilação. A mistura é
 25 então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 20 mbar. 448,3 g (99,0%) de um líquido amarelo da fórmula I onde $R = \text{etila}$, $R' = \text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$ são obtidos.

Exemplo 7:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde
 30 $R = \text{etila}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$) e 50,4 g de monometil éter de dietileno glicol ($R' = (\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro garga-

los de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 0,7 g de monodrato de ácido p-toluenossulfônico. A solução amarelada é aquecida para 125-130°C, o etanol resultante removido por destilação e 151,2 g de éter de monometil de dietileno glicol são adicionados gota a gota no período de 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 25 mbar. 321,0 g (96,6%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₂H₅, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8 são obtidos.

10 Exemplo 8:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde R = etila, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8) e 50,4 g de éter de monometil de dietileno glicol (R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₂H₅) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 1,0 g de Amberlyst 15. A solução amarelada é aquecida até 125°C, o etanol resultante removido por destilação e 151,2 g de éter de monometil de dietileno glicol são adicionados gota a gota no período de 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 25 mbar. 321,9 g (96,9%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₂H₅, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8 são obtidos.

Exemplo 9:

200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano (fórmula III onde R = etila, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8) e 71,8 g de éter de monooxila de dietileno glicol (R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₆H₁₃) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 0,7 g de monodrato de ácido p-toluenossulfônico. A solução amarelada é aquecida até 125°C, o etanol resultante removido por destilação e 214,2 g de éter de monooxila de dietileno glicol são adicionados no período de 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em

um evaporador rotativo sob um vácuo a 30°C e 25 mbar. 414,4 g (99,4%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₆H₁₃, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 3,8 são obtidos.

Exemplo 10:

- 5 125,2 g de 3-mercaptopropiltriétoxissilano(fórmula III onde R = -CH₂CH₃, R'' = -CH₂CH₂CH₂-, X = -SH, n = 1, m = 1) e 22,5 g de 1-tetradecanol (R' = -C₁₄H₂₉) são inicialmente introduzidos à temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 1,0 g de monidrato de ácido p-
10 toluenossulfônico. A solução é aquecida até 120°C e, assim que o etanol resultante começa a separar por destilação, 202,6 g de tetradecanol são adicionados no período 1,5 h. O etanol é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 30°C e 20 mbar. 298,8 g (98,9%) de um líquido incolor do tipo I onde R = -
15 CH₂CH₃, R' = -C₁₄H₂₉, R'' = -CH₂CH₂CH₂-, X = -SH, n = 1, m = 1 são obtidos.

Exemplo 11:

Testagem dos compostos de organossilício em aplicações de borracha práticas.

- 20 A formulação usada para as misturas de borracha é mencionada na tabela 1 abaixo. A unidade phr aqui significa partes em peso em relação a 100 partes de borracha bruta usada. O método geral para a produção de misturas de borracha e os seus vulcanizados é descrito no livro "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

Tabela 1 - continuação

Naftolen	10	10	10	10	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	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G35P	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2º estágio												
Estágio de batelada 1												
3º estágio												
Estágio de batelada 2												
Vulkacit D	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulkazit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Polímero VSL 5025-1 é um copolímero de SBR polymerizado por solução da Bayer AG com um teor de estireno de 25% em peso e um teor de butadieno de 75% em peso. O copolímero contém 37,5 phr de óleo e exibe uma viscosidade de Mooney (ML 1+4/100°C) de 50 ± 4 .

- 5 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 97% e uma viscosidade de Mooney de 44 ± 5 .

- Naftolen ZD da Chemetall é usado como o óleo aromático. Vulkanox 4020 é 6PPD da Bayer AG e Protektor G35P é uma cera antioxidante da HB-Fuller GmbH. Vulkacit D (DPG) e Vulkazit CZ (CBS) são produtos comerciais da Bayer AG.

Ultrasil 7000 GR é uma sílica precipitada prontamente dispersável da Degussa AG com uma área de superfície de BET de 170 m²/g. Si 69, bis(3-trietoxisililpropil)tetrassulfano, é um produto comercial da Degussa AG.

- 15 As misturas de borracha são produzidas em um misturador interno de acordo com as instruções de mistura na tabela 2.

Estágio 1	
Ajustes	
Unidade de misturação	Werner & Pfleiderer, tipo E
Velocidade de rotor	70 min ⁻¹
Pressão Ram	5,5 bar
Volume vazio	1,58 L
Nível de enchimento	0,56
Temperatura de fluxo	80°C
Operação de misturação	
0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 a 3 min	1/2 de material de enchimento, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, silano
3 a 4 min	1/2 de material de enchimento, antioxidante
4 min	Limpeza
4 a 5 min	Misturação, possivelmente ajustar velocidade de rotor
5 min	Descarga
Temperatura de batelada	145-150°C

Armazenagem	24 h à temperatura ambiente
-------------	-----------------------------

Estágio 2	
Ajustes	como no estágio 1, exceto:
Unidade de misturação	80 min ⁻¹
Velocidade de rotor	0,53
Operação de misturação	
0 a 2 min	fragmentar batelada do estágio 1
0 a 5 min	manter temperatura de batelada de 150°C por variação de velocidade de rotor
5 min	descarga
Temperatura de batelada	150°C
Armazenagem	4 h à temperatura ambiente

Estágio 3	
Ajustes	
Unidade de misturação	como no estágio 1, exceto:
Velocidade de rotor	40 min ⁻¹
Nível de enchimento	0,51
Temperatura de fluxo	50°C
Operação de misturação	
0 a 2 min	batelada do estágio 2, acelerador, enxofre
2 min	descarregar e retirar a folha no moinho de rolos de laboratório (diâmetro 200 mm, comprimento 450 mm, temperatura de fluxo 50°C)
	Homogeneizar:
	cortar e dobrar 3x à esquerda, 3x à direita e passar através do moinho 8x com espaço de rolo estreito (1 mm) e 3x com espaço de rolo grande (3,5 mm)
	Retirar a folha
Temperatura de batelada	85-95°C

A tabela 3 sumariza os métodos de teste de borracha.

Tabela 3

Testagem física	Padrão/condições
ML 1+1, 100°C, 3º estágio	DIN 53523/3, ISO 667
Testagem por vulcâmetro, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Dmax-Dmin (dflm) t10% e t90% (min)	
Teste de tensão sobre o anel, 23°C	DIN 53504, ISO 37
Resistência à tração (MPa) Valores de Módulo (MPa) Alongamento na ruptura (%)	
Dureza Shore A, 23°C (SH)	DIN 53 505
Propriedades viscoelásticas, 0 a 50°C, 16 Hz, força inicial de 50 N e força de amplitude de 25 N	DIN 53 513, ISO 2856
Módulo de complexo de elasticidade E* (Mpa) fator de perda, tan δ ()	
Rebote de bola, 23°C (%)	ASTM D 5308
Flexômetro Goodrich curso de 1,27 cm (0,25 polegada), 25 min, 23°C	DIN 53 533 ASTM D 623 A
Abração DIN, força de 10 N (mm³)	DIN 53 516
Dispersão ()	ISO/DIS 11345

Os resultados da testagem de borracha técnica são mostrados na tabela 4a e tabela 4b. As misturas são vulcanizadas por 20 min a 165°C.

Tabela 4a

Resultados de mistura bruta	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Características	Unidade								
Temperatura de batelada, 1º estágio	148	147	147	147	146	148	145	145	146
Temperatura de batelada, 2º estágio	147	146	145	148	144	146	147	148	147
ML(1+4) a 100°C, 3º estágio	62	46	47	52	45	45	58	58	49
MDR, 165°C, 3º									
D _{max} -D _{min}	15,74	13,54	13,38	15,26	13,25	13,23	15,35	15,62	14,95
t 10%	1,69	2	2,16	1,98	2,11	2,19	1,83	1,63	2
t 20%	3,12	3,2	3,53	3,37	3,45	3,5	3,16	2,85	3,36
t 90%	11,06	19,01	19,61	8,76	19,92	19,06	7,68	9,2	8,36
t 80% - t 20%	4,58	9,7	9,97	3,22	10,5	9,39	2,8	3,07	3,03

Tabela 4b

Resultados de vulcanizado	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Característica	Unidade								
Teste de tensão, anel									
Resistência à tração	11,5	13,4	12,7	13,9	11,9	12,1	14,7	14,7	13,1
Módulos, 100%	1,7	1,4	1,4	1,6	1,4	1,4	1,7	1,6	1,6
Módulos 300%	8,8	7,7	7,6	8,0	7,4	7,7	8,4	8,2	7,7
Módulos 300%/100%	5,2	5,5	5,4	5,0	5,3	5,5	4,9	5,1	4,8
Alongamento na ruptura	360	430	420	440	400	400	400	450	430
Dureza Shore A	62	58	57	61	57	56	62	60	60
Rebate de bola, 60°C	59,4	65,2	65,0	61,3	65,3	65,3	61,4	61,4	63,3
Abrasão de DIN	56	60	55	65	55	53	65	63	53
Flexômetro Goodrich									
Temperatura de contato	63	57	59	59	60	57	60	62	54
Temperatura de agulha de perfuração	112	104	106	101	108	103	101	106	96
Fixo permanente	6,5	3,8	4,2	4,9	3,2	3,6	4,7	5,5	3,8
E*, 0°C	19,8	10,6	11,7	16,6	19,2	19	13,6	17	11,7
E*, 60°C	7,8	6	6,4	7,3	6,1	5,9	7,2	7,7	6,7
Fator de perda, tan δ 0°C,	0,476	0,351	0,354	0,452	0,462	0,466	0,391	0,447	0,354

Como é evidente a partir dos dados nas tabelas 4a e 4b, a viscosidade de Mooney das misturas compreendendo o composto de organossilício de acordo com a invenção é abaixo daquela da mistura de referência 1.

- 5 As misturas compreendendo os compostos de organossilício de acordo com a invenção (éteres) exibem vulcanização mais rápida. O fator de reforço está em um alto nível para todas as misturas, enquanto resistência à tração e alongamento em valores de ruptura são do mesmo modo comparáveis com a referência Si 69. Abrasão de DIN é boa para todas as misturas.
- 10 Os valores de borracha estáticos demonstram que a ligação de sílica-silano-borracha formou-se.

Os testes de flexômetro Goodrich mostra que as misturas compreendendo os álcoois de cadeia longa resultam em menor formação de calor e um fixo permanente aperfeiçoado. Testagem de MTS claramente revela

15 valores de rigidez dinâmica mais baixos e uma reduzida tangente δ 60°C (resistência a rolamento mais baixa).

Exemplo 12:

180,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)dissulfano (fórmula III onde R = etila, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 2,2) e 80,5 g de 1-tetradecanol

20 (R' = -C₁₄H₂₉) são inicialmente introduzidos a temperatura ambiente para dentro de um frasco de quatro gargalos de 1 litro com dispositivo de destilação e são combinados com 0,7 g de monohidrato de ácido p-toluenossulfônico. A solução amarelada é aquecida para 120-130°C, o etanol resultante removido por destilação e 237,5 g de tetradecanol são adiciona-

25 dos no período de 2 h. O etanol resultante é continuamente removido por destilação. A mistura é então destilada em um evaporador rotativo sob um vácuo a 80°C e 20 mbar. 418,5 g (98,0%) de um líquido amarelo da fórmula I onde R = etila, R' = C₁₄H₂₉, R'' = CH₂CH₂CH₂, X = S, n = 2 e m = 2,2 são obtidos.

30 Exemplo 13:

Uma mistura de 125,2 g de 3-mercaptopropiltriethoxissilano (fórmula III onde R = -CH₂CH₃, R'' = -CH₂CH₂CH₂ X = -SH, n = 1 e m = 1), 225,1

g de 1-tetradecanol ($R' = -C_{14}H_{29}$) e 1,0 g de monohidrato de ácido p-toluenossulfônico são aquecidos até 110°C no frasco de 1 litro sobre um evaporador rotativo e o etanol resultante removido por destilação a vácuo a 40 mbar no período de 4 h. 298,5 g (98,8%) de um líquido incolor da fórmula I onde $R = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, $R' = C_{14}H_{29}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = -\text{SH}$, $n = 1$ e $m = 1$ são obtidos.

Exemplo 14:

Uma mistura de 200,0 g de bis(3-trietoxissililpropil)polissulfona (fórmula III onde $R = \text{etila}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$, $m = 3,8$), 322,2 g de 1-tetradecanol ($R' = -C_{14}H_{29}$) e 1,0 g de monohidrato de ácido p-toluenossulfônico são aquecidos até 110°C no frasco de 1 litro sobre um evaporador rotativo e o etanol resultante removido sob destilação a vácuo a 40 mbar no período de 4 h. 448,1 g (99,0%) de um líquido amarelo da fórmula I onde $R = \text{etila}$, $R' = -C_{14}H_{29}$, $R'' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{S}$, $n = 2$ e $m = 3,8$ são obtidos.

Exemplo 15:

Uma mistura que consiste em 150 g de Si 69 (composto III onde $R = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, $R^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $X = \text{S}$, $n = 2$, $m = 1$ a 10 em um m médio de 3,8), e uma quantidade molar de 4x de tetradecanol são aquecidas com as quantidades mencionadas de catalisador para as temperaturas mencionadas no frasco de 1 litro sobre um evaporador rotativo e o etanol resultante é removido por destilação a vácuo a 40 mbar no período de 120 min (tabela 5). Depois do resfriamento, um amarelo a laranja amarelado, líquido de viscosidade relativamente alta da fórmula I onde $R = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, $R^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $X = \text{S}$ com $n = 2$ e $m = 1$ a 10 é obtido.

Si 69 é bis(3-trietoxissililpropil)polissulfano com um comprimento de cadeia de sulfano médio de 3,8 da Degussa AG.

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ são produzidos por Aldrich. Ácido p-toluenossulfônico e sal de sódio de ácido p-toluenossulfônico são produzidos pela Merck-Schuchardt.

Exemplo 16:

Uma mistura que consiste em 100 g de Si 69 (composto III onde

R = -CH₂CH₃, R² = -CH₂CH₂CH₂-, X = S, n = 2, m = 1 a 10 e um m médio de 3,8), e uma quantidade molar de 4x de álcool correspondente são aquecidas com as quantidades mencionadas de catalisador até 130°C em um frasco de três gargalos de 500 ml e o etanol resultante é removido por destilação no período de 120 min (tabela 6). Depois do resfriamento, um amarelo a laranja amarelado, líquido de viscosidade relativamente alta da fórmula I onde R = -CH₂CH₃, R² = -CH₂CH₂CH₂-, X = S com n = 1 e m = 1 a 10 é obtido.

Tabelas 5 e 6 mostram os resultados analíticos de RMN correspondentes

Os resultados de análise de ressonância magnética nuclear são obtidos usando-se um espectrômetro de RMN Bruker DRX de acordo com as regras e procedimentos de operação conhecidos pela pessoa versada na técnica. As frequências de massa usadas são 99,35 MHz para núcleos de ²⁹Si e 500 MHz para núcleos de ¹H.

Tetrametilsilano (TMS) é usado como referência em cada caso.

Conversão é definida como o quociente obtido a partir de integral de ¹H RMN (Si-O-C₂H₅) dividido pela soma de integral de ¹H RMN (Si-O-Et) e integral de ¹H RMN (Si-O-C₂H₅) x 0,66. Conversão é mencionada como uma percentagem de 1. 100% de conversão significa que 4 de 6 equivalentes de EtO foram substituídos e 2 equivalentes de EtO permanecem sobre o silício.

A quantidade de oligômeros é determinada por ²⁹Si RMN por comparação dos integrais do Si(OEt)₃ e os sinais de Si(OEt)₂-O-Si(OEt)₂.

Em uma concentração de catalisador molar ainda mais baixo ou comparável, a conversão transesterificação do processo de acordo com a invenção usando-se compostos de metal é mais alto em temperaturas mais baixas do que quando outros catalisadores são usados. Além disso, a quantidade de oligômeros formados é menor. Se sal de sódio de ácido p-toluenossulfônico for usado como um equivalente anidro de monidrato de ácido p-toluenossulfônico, a conversão demonstrou ser mais pobre, mesmo quando quantidades maiores de catalisador são usadas, do que quando alcóxidos de titânio são usados (tabela 6).

Tabela 5

Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador (em cada caso equimolar) em g	Temperatura °C	Tempo min	Conversão de transesterificação (4OR'=100%)	Quantidade de oligômeros (comparação de integrais de Si RMN, Si(OR) ₃ = 100%; oligômeros = x %)
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,3	110	120	>99	5,5
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,15	110	120	>99	4,8
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,075	110	120	93	6,6
Tetradecanol	Monocidrato de ácido p-toluenossulfônico	0,168	110	120	98	6,5
Tetradecanol	Monocidrato de ácido p-toluenossulfônico	0,084	110	120	86	5,8
Tetradecanol	Monocidrato de ácido p-toluenossulfônico	0,042	110	120	52	7,7
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,3	90	120	> 99	5,4
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,15	90	120	> 99	4,8

Tabela 5 - continuação

Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador (em cada caso equimolar) em g	Temperatura °C	Tempo min	Conversão de transesterificação (4OR'=100%)	Quantidade de oligômeros (comparação de integrais de Si RMN, Si(OR) ₃ = 100%; oligômeros = x %)
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,075	90	120	91	4,7
Tetradecanol	Monocidrato de ácido p-toluenossulfônico	0,163	90	120	>99	5,9
Tetradecanol	Monocidrato de ácido p-toluenossulfônico	0,084	90	120	85	6,3
Tetradecanol	Monocidrato de ácido p-toluenossulfônico	0,042	90	120	49	5,5

Tabela 6

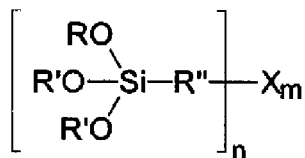
Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador em g	Temperatura °C	tempo min	conversão de transesterificação (4OR'=100%)	Quantidade de oligômeros (compração de integrais de Si RMN, R'Si(OR) ₃ = 100, oligômeros = x)
Dodecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,5	130	120	>99	8,7
Tetradecanol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,5	130	120	>99	8
Diétileno glicol	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0,5	130	120	>99	6,9
Monobutil éter						
Dodecanol	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	0,5	130	120	>99	10,3
Tetradecanol	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	0,5	130	120	>99	9,3
Diétileno glicol	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	0,5	130	120	>99	11
Monobutil de éter						
Dodecanol	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	0,5	130	120	>99	7,7
Tetradecanol	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	0,5	130	120	>99	8,7
Diétileno glicol	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	0,5	130	120	>99	10,5
Monobutil éter						

Tabela 6 - continuação

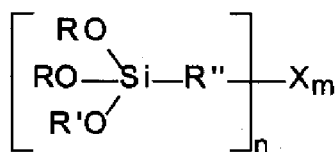
Dodecanol	Ácido toluenossulfônico, sal de Na C ₇ H ₇ NaO ₃ S	0,5	130	120	52	4,7
Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador em g	Temperatura °C	tempo min	conversão de transesterificação (4OR'=100%)	Quantidade de oligômeros (compração de integrais de Si RMN, R'Si(OR) ₃ = 100, oligômeros = x)
Tetradecanol	Ácido toluenossulfônico, sal de Na C ₇ H ₇ NaO ₃ S	0,5	130	120	53	4,8
Diétileno glicol	Ácido toluenossulfônico, sal de Na C ₇ H ₇ NaO ₃ S	0,5	130	120	52	4,8
Monobutil éter						

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos de organossilício, caracterizados pelo fato de que apresentam fórmula geral I e/ou II:



I



II

nas quais

5 R é um grupo etila,

R' é idêntico ou diferente e é C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, grupo de C₂-C₃₀ alquil éter ramificado, grupo de C₂-C₃₀ alquil poliéter ramificado ou não-ramificado ou R'''₃Si, onde R''' é grupo C₁-C₃₀ alquila ou alquenila ramificado ou não-ramificado,

10 R'' é um grupo hidrocarboneto de C₁-C₃₀ divalente, alifático, saturado ou insaturado, ramificado ou não ramificado, aromático ou misto de alifático e aromático,

X é SH,

n = 1, e

15 m = 1.

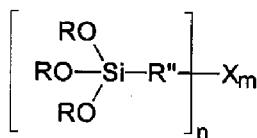
2. Compostos de organossilício de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que:

R'' pode significar CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH(CH₃), CH₂CH(CH₃), C(CH₃)₂, CH(C₂H₅), CH₂CH₂CH(CH₃),

20 CH₂CH(CH₃)CH₂ ou



3. Processo para a produção dos compostos de organossilício, como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que silanos da fórmula geral III:



III

na qual R, R'', X, m e n têm o significado dado na reivindicação 1,
 5 são reagidos com alcoóis de fórmula geral R'-OH,
 na qual R' tem o significado dado na reivindicação 1,
 com eliminação de R-OH, e
 R-OH é continuamente separado da mistura de reação por desti-
 10 lação.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido para-toluenossulfônico, solução de hidróxido de sódio, solução de hidróxido de potássio, metilato de sódio, etilato de sódio, Deloxan
 15 ASP I/9, resinas de troca de íons Amberlyst 15 são usados como catalisador.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que compostos de metal são usados como catalisador.

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em temperaturas de entre 20 e 200°C.

20 7. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em uma atmosfera de gás inerte, anidro.

8. Misturas de borracha, caracterizadas pelo fato de que contêm borracha, cargas, opcionalmente outras substâncias auxiliares de borracha, bem como pelo menos um composto de organossilício, como definido na
 25 reivindicação 1.

9. Uso de compostos de organossilício, como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é para a produção de moldagens.

10. Uso de compostos de organossilício, como definidos na rei-

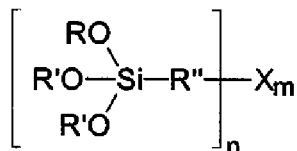
vindicação 1, caracterizado pelo fato de que é em pneus pneumáticos, bandas de rodagem de pneu, revestimentos de cabo, mangueiras, correias de acionamento, correias de transporte, coberturas de rolo, pneus, solas de sapato, anéis de vedação e componentes de amortecimento.

RESUMO

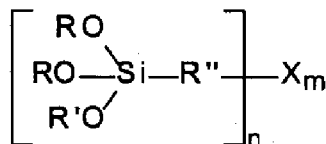
Patente de Invenção: **"COMPOSTOS DE ORGANOSSILÍCIO, SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, SEUS USOS, E MISTURAS DE BORRACHA"**.

A presente invenção se refere a compostos de organossilício da

5 fórmula geral I e/ou II

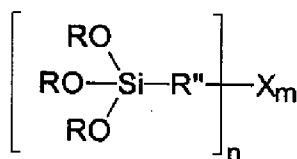


I



II ,

que são produzidos por reação de silanos da fórmula geral III



III

com álcoois da fórmula geral R'-OH, com eliminação de R-OH, e R-OH é continuamente separado da mistura de reação por destilação.

Os compostos de organossilício podem ser usados em misturas

10 de borracha.