



P|05036232
P|05036232

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

CARTA PATENTE Nº PI 0503623-2

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 0503623-2

(22) Data do Depósito: 27/06/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 07/02/2006

(51) Classificação Internacional: C09C 1/30; B01D 11/02; C08K 9/06

(30) Prioridade Unionista: 25/06/2004 DE 10 2004 030 737.7

(54) Título: PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DE PELO MENOS UMA CARGA ÓXIDA OU SILICÁTICA MODIFICADA COM SILANO

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

(72) Inventor: KARSTEN KORTH; JÜRGEN HEIDLAS; KURT STORK; RUDOLF ZOBEL

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 27/06/2005, observadas as condições legais.

Expedida em: 16 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DE PELO MENOS UMA CARGA ÓXIDA OU SILICÁTICA MODIFICADA COM SILANO"**.

[001] A presente invenção se refere a um processo e dispositivo para extração de substâncias de cargas modificadas com silano.

[002] Duas variantes são conhecidas, em princípio, para preparação de cargas modificadas com silano, tais como são usadas, por exemplo, na indústria de plásticos ou borracha.

[003] Por exemplo, a medição líquida de alcoxissilanos modificados organicamente $Y-R-Si(R'_x(OR))_{3-x}$ nas cargas a serem modificadas é conhecida na preparação de mistura bruta para misturas de borracha reforçadas com carga (US 3.997.356).

[004] É adicionalmente conhecida a medição da mistura de carga/silano possuindo uma ação de reforço, a ser realizada através de uma mistura física pré-formada de alcoxissilano modificado organicamente e carga (DE 3314742, US 4.076,550). Uma desvantagem dessas misturas, que não são tratadas posteriormente, de alcoxissilano e carga é a falta de estabilidade em armazenamento e conseqüentemente a estabilidade não existente freqüente das propriedades dos produtos. No curso de tempo do armazenamento, pequenas quantidades de álcoois são continuamente liberadas por hidrólise e condensação dos alcoxissilanos. Como resultado, a composição do material e o desempenho posterior das misturas de carga/silano são alterados.

[005] A EP 1.256.604 revela um processo para razão de pelo menos uma carga biopolimérica, biooligomérica, óxida ou silicática, em um gás comprimido com pelo menos um silano. Uma razão de rendimento alta de gases comprimidos é desejável no processo, porque desta forma é possível encurtar os tempos de extração necessários ou aumentar a quantidade de substância extraída por tempo unitário.

[006] Na EP 1.256.604, o gás comprimido escoia axialmente atra-

vés das cargas a serem extraídas, ou essas são agitadas em um recipiente de pressão. Pode ser visto dos exemplos que o fluxo axial de CO₂ supercrítico através da carga a ser modificada que pode ser obtido, depende em da distribuição de tamanho de partícula das cargas usadas e do comprimento do recipiente de autoclave usado.

[007] Por razões econômicas, as autoclaves de pressão são geralmente projetadas como recipientes finos e longos. Isso se aplica especificamente às instalações de grande produção. No presente caso, em uma escala industrial, isso conduz a alturas de material de volume grandes para as cargas a serem modificadas. Uma desvantagem do procedimento conhecido é que, nas razões de rendimento alto desejadas de gases comprimidos, diferenças altas em pressão ocorrem entre a entrada do gás e a saída de gás nas extrações, o que pode danificar os componentes da instalação (especialmente as placas sinterizadas que mantêm o material de extração). Adicionalmente, existe o risco de formação de canais, com a consequência de fluxo não uniforme através do material em volume e como resultado, uma extração não uniforme das cargas. Se forem realizadas apenas razões de rendimento baixas de gases comprimidos, a fim de manter-se as diferenças em pressão baixa, isto conduz a tempos de extração longos. No caso específico de cargas pulverulentas finamente divididas, na prática, apenas rendimentos insatisfatórios de gases comprimidos podem ser realizados na prática. Isto é um obstáculo para a utilização em escala industrial, o que é ótimo com relação ao tempo e portanto custo.

[008] A EP 1.357.156 revela um processo para preparação de uma carga silicática ou óxida modificada com silano, em microcontas ou microgranular, com baixo teor de pó em um gás comprimido. Uma desvantagem do processo conhecido é que o separador, que é descrito como um constituinte do aparelho experimental e onde o gás comprimido é descomprimido, não é uma solução técnica satisfatória. O

separador não satisfaz o requisito imposto de garantir uma separação das substâncias que estão contidas no gás comprimido e são extraídas da carga que seja tão eficaz e completa quanto possível. Apenas uma remoção incompleta das substâncias contidas no gás comprimido, por exemplo, o álcool liberado dos alcoxissilanos ocorre. A separação não existente de extrato e corrente de gás, além disso, conduz à recontaminação do gás comprimido no curso da extração. Como uma consequência, as substâncias por exemplo etanol, são transportadas através e para fora do separador e acumulam-se em outras partes do aparelho de pressão, por exemplo, no tanque tamponador.

[009] Gás comprimido ou liquefeito no tanque tamponador pode estabelecer um equilíbrio de solução das substâncias transportadas através e para fora do separador.

[0010] Como consequência, o gás comprimido retroalimentado para a autoclave de pressão do tanque tamponador não é isento de substância, por exemplo, isento de etanol, o que resulta em uma capacidade de absorção (capacidade de carregamento) reduzida do gás comprimido no tanque de extração. Isto então resulta em uma absorção inferior de substância do gás comprimido na autoclave de pressão. A capacidade de carga reduzida do gás comprimido, por exemplo, com etanol, portanto resulta em tempos de extração prolongados para remoção do etanol da carga modificada com silano na autoclave de pressão. Isso é um obstáculo a utilização em uma escala industrial que é a melhor com relação ao tempo e portanto, custo.

[0011] O objetivo da presente invenção é prover um processo para a extração eficaz de substâncias de cargas modificadas com silano que permite razões de rendimento superiores de gases comprimidos através de um leito em volume de carga, com uma extração eficaz da carga fixada ao leito, que acontece simultaneamente.

[0012] Um objetivo adicional da presente invenção é a remoção

eficaz de substâncias de um gás comprimido, que serve como o meio de transporte, na extração de cargas modificadas com silano.

[0013] A invenção provê um processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, que é caracterizado pelo fato de que:

[0014] pelo menos um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura é empregado como o agente de extração, e

[0015] o gás comprimido é conduzido na direção radial através da carga no recipiente pressurizado e/ou as substâncias extraídas da carga modificada com silano são removidas do gás comprimido com um adsorvente apropriado.

[0016] Em uma concretização, do processo de acordo com a invenção:

[0017] pelo menos um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura pode ser empregado como o agente de extração e o gás comprimido pode ser conduzido na direção radial através da carga no recipiente pressurizado.

[0018] Em uma concretização adicional do processo de acordo com a invenção:

[0019] pelo menos um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura pode ser empregado como o agente de extração e as substâncias extraídas da carga modificada com silano podem ser removidas do gás comprimido com um adsorvente apropriado.

[0020] Em uma concretização adicional do processo de acordo com a invenção:

[0021] pelo menos um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura é empregado como o agente de extração, e o gás comprimido é conduzido na direção radial através da carga no recipiente pressurizado e as substâncias extraídas da carga modificada com silano podem ser removidas do gás comprimido com um adsorvente a-

propriado.

[0022] Uma circulação do gás comprimido em um aparelho fechado pode ser realizada se isto for complementar ao dispositivo de absorção para remoção das substâncias dissolvidas no gás comprimido.

[0023] O gás comprimido, carregado de substância pode passar através de pelo menos um dispositivo de absorção.

[0024] O processo de acordo com a invenção preferivelmente pode ser realizado sob condições uniformes nas quais o gás comprimido flui radialmente através do material em volume e onde a extração das substâncias de e para fora da carga é combinada com uma absorção subsequente das substâncias.

[0025] Condições uniformes pode significar todos os processos nos quais as variações de pressão ao redor do valor alvo não são superiores a ± 5 MPa (± 50 bar), preferivelmente não mais do que $\pm 2,5$ MPa (± 25 bar), específica e preferivelmente, não mais do que ± 1 MPa (± 10 bar), mais preferivelmente não mais do que $\pm 0,5$ MPa (± 5 bar).

[0026] A remoção das substâncias extraídas da carga óxida ou silicática modificada com silano pode ser aperfeiçoada por remoção das substâncias no gás comprimido irreversivelmente a partir da corrente gasosa por absorção.

[0027] A implementação técnica pode acontecer de várias formas e maneiras. Os termos que são relevantes para a invenção e comuns a todas as concretizações, que podem divergir em detalhes, são explicados resumidamente em mais detalhes ou definidos:

[0028] Fluxo direto axial pode significar um fluxo direto paralelo ao eixo geométrico simétrico de rotação de um recipiente de pressão projetado cilindricamente.

[0029] Fluxo direto radial pode significar um fluxo direto transversal ao eixo geométrico simétrico de rotação de um recipiente de reação

projetado cilindricamente.

[0030] Fluxo direto axial pode ser entendido como significando que o gás comprimido flui através de uma espessura de camada da carga modificada com silano, que é maior que a espessura da camada de carga perpendicular à direção de fluxo do gás comprimido.

[0031] Fluxo direto radial pode ser entendido como significando que o gás comprimido flui através de uma espessura de camada da carga modificada com silano, que é maior que a espessura da camada de carga perpendicular à direção de fluxo do gás comprimido.

[0032] A absorção pode ser entendida como significando adsorção, absorção ou quimiosorção.

[0033] Adsorvente pode ser entendido como significando todas as substâncias ou materiais de origem sintética ou natural que seletiva ou não seletivamente absorvem uma substância com a qual eles estão em contato. A absorção pode compreender ou incluir interações físicas e também reações químicas das substâncias ou materiais entre si.

[0034] Por exemplo, para adsorção, a separação das substâncias do gás comprimido pode acontecer sobre ou em materiais, tais como, zeólitos ou carvões ativados.

[0035] O gás comprimido pode ser conduzido, por exemplo, através de uma camada abadsorvente que serve como um adadsorvente em um recipiente de pressão. Zeólitos, carvões ativados, sílicas, água, sílica-géis ou outras substâncias porosas ou materiais de área de superfície superior podem ser empregados como a camada adsorvente.

[0036] Por exemplo, a absorção pode ser realizada por retirada das substâncias, do gás comprimido, por lavagem com água. A lavagem pode ser realizada sob pressão ou pressão atmosférica. A retirada por lavagem das substâncias do gás comprimido pode ser realizada sob pressões entre 0,1-200 MPa (1-2,000 bar), preferivelmente 1-30 MPa (1-300 bar), específica e preferivelmente 1-15,0 MPa (10-150

bar), muito específica e preferivelmente 1-12 MPa (10-120 bar).

[0037] A retirada de substâncias por lavagem que são extraídas de uma carga óxida ou silicática modificada com silano por um gás comprimido, pode ser realizada, expedientemente, após o processo de extração.

[0038] O gás comprimido pode ser conduzido, por exemplo, em contracorrente para um líquido servindo como um adsorvente através de um recipiente de pressão modificado com dispositivos para embalagem ou outros.

[0039] Preferivelmente, o gás comprimido pode ser introduzido da parte inferior e o líquido em contracorrente da parte superior dentro da coluna ou um recipiente de pressão construído adequadamente.

[0040] O gás lavado pode ser conduzido para fora do tanque de pressão novamente na parte superior, enquanto o líquido adsorvente e as substâncias extraídas são drenados do recipiente de pressão na parte inferior.

[0041] O líquido pode ser removido contínua ou descontinuamente do recipiente servindo como o lavador (figura 1-7).

[0042] No processo, o líquido de lavagem pode realizar pelo menos uma passagem através de pelo menos um recipiente de pressão funcionando como um lavador (figura 4).

[0043] A absorção das substâncias do gás comprimido pode ser combinada com uma adsorção de substâncias do gás comprimido (figura 4 + 5 + 7).

[0044] Pelo menos dois dispositivos adicionais podem ser empregados no recipiente de pressão que é indispensável na extração com gases comprimidos. O primeiro dispositivo serve para demarcar o espaço enchido com carga e ao mesmo tempo, pode ser permeável ao gás. O segundo dispositivo pode servir para alimentar o gás comprimido. O terceiro dispositivo pode servir para remover as cargas extraídas

e modificadas com silano do recipiente de pressão e pode expedientemente estar na base do recipiente de pressão e/ou na base do primeiro dispositivo.

[0045] A invenção também provê um dispositivo para realizar o processo de acordo com a invenção, que é caracterizado pelo fato de que compreende, pelo menos um recipiente de pressão possuindo pelo menos um recipiente interno, crivo ou inserção para acomodação das cargas que é permeável ao gás e pelo menos uma alimentação de gás e remoção de gás no leito em volume da carga, e possui uma alimentação de gás projetada radialmente, ou remoção do leito em volume da carga. O dispositivo pode tornar possível um fluxo de gás direto na direção designada radialmente do interior para o exterior ou radialmente do exterior para o interior.

[0046] O primeiro dispositivo pode compreender um segundo recipiente, a jaqueta do qual ele é fabricado, por exemplo, sendo uma folha de metal perfurado. Esse primeiro dispositivo pode ser denominado um "crivo" ou "capa". A capa pode compreender uma folha de metal perfurada ou crivo fendido, uma substância porosa que é permeável a fluido, um tecido tramado que é permeável a fluido, uma membrana que é permeável a fluido, um polímero que é permeável a fluido ou uma disposição mecânica apropriada, tal como, crivos fendidos, chicanas ou semelhantes. O primeiro dispositivo pode ser apropriadamente inserido ou fixado no recipiente de pressão externa, isto quer dizer que, ele pode ser, por exemplo, ancorado, suportado ou suspenso.

[0047] No centro do primeiro dispositivo (capa, crivo) e portanto também no centro do recipiente de pressão original, o segundo dispositivo pode ser disposto coaxialmente. Ele pode compreender, por exemplo, um tubo oco ("tubo central") ou semelhante, uma extremidade do qual é fechada, porém a jaqueta é permeável aos gases comprimidos. O segundo dispositivo pode ser apropriadamente inserido ou fixa-

do no recipiente de pressão externo ou no primeiro dispositivo, quer dizer, ele pode ser, por exemplo, ancorado, suportado, aparafusado, soldado ou suspenso.

[0048] O terceiro dispositivo pode estar na base do primeiro dispositivo ou na base da autoclave de pressão. Ele pode servir para ancorar as cargas modificadas com silano extraídas após o processo de extração. Isto pode acontecer tanto mecanicamente, por pressão aumentada ou por pressão reduzida. As cargas podem ser transportadas para um recipiente intermediário resistente a pressão por pressão aumentada (transportadas por pressão). As cargas podem ser sugadas para dentro de um recipiente intermediário resistente a pressão por pressão reduzida (transporte por sucção).

[0049] As cargas podem ser enchidas no espaço intermediário ("espaço anular") entre o primeiro e segundo dispositivos (por exemplo, capa e tubo central), através de aberturas no recipiente de pressão. O enchimento pela parte superior, por exemplo, através das aberturas no revestimento do recipiente de pressão, pode ser preferido aqui.

[0050] A alimentação do gás no segundo dispositivo (por exemplo o tubo central axial) pode ser feita tanto pela parte superior quanto pela parte inferior.

[0051] As figuras 8-11 são variantes e combinações da construção das instalações de extração de alta pressão onde o processo de acordo com a invenção pode ser realizado.

[0052] O gás comprimido pode ser alimentado ao tubo central axial disposto centralmente do recipiente de pressão e então emergir através das aberturas, poros ou semelhantes, radialmente para dentro do material em volume, de onde flui para fora. A parede interna, adjacente à carga da capa no recipiente de pressão pode ser expedientemente capaz de permitir que o gás comprimido passe e ao mesmo tempo re-

ter as cargas (figuras 12-18). Para isso, o material pode ser provido com dispositivos apropriadamente dimensionados, que são apropriados para esta finalidade, tais como, orifícios, fendas, microporos, macroporos, perfurações, chicanas ou semelhantes.

[0053] O processo pode ser empregado sem um dispositivo de agitação ou circulação contínua ou descontínua para a mistura de silano/carga durante a extração das substâncias da carga modificada.

[0054] A autoclave ou recipiente de pressão pode não conter dispositivos de agitação ou circulação contínua ou descontínua para a mistura de silano/carga durante a extração das substâncias da carga modificada. Um dispositivo de agitação ou circulação pode ser, por exemplo, um agitador de êmbolo, um agitador de lâmina, um agitador de barra, um agitador de barra perfurada, um agitador de barra transversal, agitador de âncora, agitador de grade, moinho de pá, agitador de hélice, agitador a turbina, agitador a disco, agitador planetário ou pá de agitador.

[0055] O gás comprimido pode fluir direto para o material em volume ou pode ser alimentado ao material de volume radialmente ou pode deixar o mesmo novamente na direção radial. Para obter uma razão de extração satisfatória de substâncias da carga modificada com silano, pode não ser essencial se o gás comprimido flui diretamente para a carga radialmente de dentro para fora ou radialmente de fora para dentro.

[0056] Com relação ao procedimento radial, pode ser favorável na prática existente na planta se a direção de fluxo movimentar-se de dentro para fora (figura 12-14 + 19). Um leve desvio das partículas de carga para fora pode ser observado, de modo que é formado um espaço livre e protegido ao redor do tubo central. A compactação das cargas na borda interna da capa pode ser possível, porém não é observada.

[0057] O gás alimentado de fora para dentro (figuras 15-18) pode possuir teoricamente vantagens em relação ao gás alimentado de dentro para fora. A descarga simples das cargas modificadas com silano do recipiente depressão, por exemplo, por sucção a montante ou a jusante, quando a extração tiver terminado, pode ser provida por esse meio.

[0058] A figura 12 mostra uma variante de acordo com a invenção, de uma alimentação de um gás comprimido pela parte de baixo. Esta disposição tem uma vantagem, por exemplo, de que o tubo de entrada de gás central pode ser firme e permanentemente ancorado de forma mecânica à base. A figura indica que o comprimento do tubo central nessa concretização da invenção seria co-ordenada com o nível de enchimento da carga e a altura da capa de construção permeável a gás.

[0059] A figura 13 mostra uma variante, de acordo com a invenção, de uma alimentação de gás comprimido a partir de cima. Essa disposição possui uma vantagem, por exemplo, de que existem graus aumentados de liberdade na instalação dos auxiliares de descarga para a carga modificada, na base do primeiro dispositivo e da autoclave de pressão.

[0060] A figura 14 mostra uma variante, de acordo com a invenção, de uma alimentação de gás comprimido a partir de cima. Essa disposição possui uma vantagem, por exemplo, de que existem graus aumentados de liberdade na instalação dos auxiliares de descarga para a carga modificada, na base da autoclave de pressão. A tensão mecânica no tubo central, devido as forças de deflexão laterais, apresenta alguns problemas em comparação à concretização de acordo com a invenção na figura 12, uma vez que o tubo central é fixado ou preso na parte inferior e superior.

[0061] A implementação técnica da invenção pode acontecer de

várias formas e maneiras. A implementação técnica da invenção pode variar em técnica, material ou detalhes de tecnologia de processo.

[0062] O processo, de acordo com a invenção, pode ser realizado em pelo menos uma autoclave de pressão ou em pelo menos dois recipientes de pressão conectados em série ou paralelos.

[0063] A carga silicática ou óxida modificada com silano pode ser obtida por reação de pelo menos uma carga silicática ou óxida com pelo menos um silano em um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura.

[0064] A carga óxida ou silicática modificada com silano pode ser obtida por reação de pelo menos uma carga silicática ou óxida de microcontas, granulada ou pulverulenta com pelo menos um silano em um gás comprimido.

[0065] Alcoxissilanos podem ser empregados como o silano. Alcoxissilanos organicamente modificados, parcialmente hidrolisados, alcoxissilanos organicamente modificados, completamente hidrolisados, alcoxissilanos organicamente modificados ou misturas dos mesmos podem ser empregados como o alcoxissilano.

[0066] Carga óxida ou silicática modificada com silano pode ter um teor de substâncias ligadas física ou quimicamente entre 0 e 50% em peso, preferivelmente entre 0 e 30% em peso, específica e preferivelmente entre 0 e 15% em peso.

[0067] Carga óxida ou silicática modificada com silano pode conter como substâncias ligadas física e quimicamente, por exemplo, alcoxissilanos organicamente modificados, parcialmente hidrolisados, alcoxissilanos organicamente modificados, completamente hidrolisados, alcoxissilanos organicamente modificados, álcoois, aminas, água, enxofre elementar, ácidos carboxílicos, oligômeros de silicone ou óleos de silicone ou sulfatos de metal alcalino.

[0068] A carga silicática ou óxida modificada com silano pode ter,

após a extração com o gás comprimido, um teor residual química ou fisicamente ligado de álcool originando-se do alcoxissilano de menos que 100% em mol, preferivelmente menos que 75% em mol, específica e preferivelmente menos que 30% em mol, especialmente e preferivelmente menos que 15% em mol do álcool que está contido no silano aplicado e pode ser liberado por hidrólise.

[0069] A carga óxida ou silicática modificada com silano pode conter 0,1 a 50% em peso, preferivelmente 0,1 a 25,0% em peso, específica e preferivelmente 0,1 a 15% em peso de silano.

[0070] O silano pode ser ligado química e/ou fisicamente à superfície das cargas.

[0071] Composto organossilício ou misturas de compostos organossilício da fórmula geral (I)



onde:

[0072] x é um número de 1 a 14, preferivelmente 1 a 8, específica e preferivelmente 2 a 6,

[0073] Z é $SiX^1X^2X^3$ e

[0074] X^1 , X^2 , X^3 em cada caso independentemente podem indicar hidrogênio (-H), halogênio (-Cl, -Br, -I) ou hidroxila (-OH),

[0075] cadeia de hidrocarboneto linear, ramificada ou cíclica possuindo 1-18 átomos de carbono (C1-C18), preferivelmente possuindo C1-C10, preferivelmente metila, etila, propila ou butila,

[0076] um ácido alquila (C_xH_{2x+1})-C(=O)O- ou substituinte de ácido alquenila, por exemplo acetóxi CH_3 -(C=O)O-,

[0077] uma alquila substituída ou substituinte de ácido alquenila, por exemplo oximato $R'_2C=NO$ -,

[0078] um radical cicloalcano possuindo 5-12 átomos de carbono,

[0079] um radical benzila ou um radical fenila substituído com halogênio ou alquila,

[0080] grupos alcóxi, preferivelmente (C_1 - C_{24}) alcóxi, possuindo cadeias hidrocarboneto lineares ou ramificadas, metóxi (CH_3O-), etóxi (C_2H_5O-), propóxi (C_3H_7O-) ou butóxi (C_4H_9O-) e dodecilóxi ($C_{12}H_{25}O-$), tetradecilóxi ($C_{14}H_{29}O-$), hexadecilóxi ($C_{16}H_{33}O-$) e octadecilóxi ($C_{18}H_{37}O-$) sendo especificamente preferidos,

[0081] grupos alcóxi, possuindo cadeias poliéter lineares ou ramificadas possuindo C_1 - C_{50} átomos, por exemplo da forma $-O-(CH_2-CH_2-O)_z$ -alquila, $-O-(C(CH_3)H-CH_2-O)_z$ -alquila ou $-O-(CH_2-C(CH_3)H-O)_z$ -alquila onde $z = 1-15$, preferivelmente $z = 1-10$, específica e preferivelmente $z = 2-8$,

[0082] e alquila = C_1 - C_{30} , preferivelmente C_1 - C_{20} , específica e preferivelmente C_8 - C_{18} , ramificada e/ou não ramificada,

[0083] um grupo cicloalcóxi possuindo (C_{5-12}) átomos,

[0084] um grupo fenóxi substituído com halogênio ou alquila ou um grupo benzilóxi,

[0085] A é uma cadeia de C_1 - C_{30} hidrocarboneto aromático linear, ou ramificado, saturado ou insaturado, aromático ou alifático/aromático misto divalente, preferivelmente cadeia C_1 - C_3 hidrocarboneto, preferivelmente C_1 - C_3 , específica e preferivelmente $(-CH_2-)$, $(-CH_2-)_2$, $(-CH_2-)_3$, $(-CH(CH_3)-CH_2-)$ ou $(-CH_2-CH(CH_3)-)$ podem ser usados como silano.

[0086] A pode ser linear ou ramificado e contém ligações saturadas e também insaturadas. A pode ser provido com os substituintes mais diversos ao invés de substituintes hidrogênio, tais como, por exemplo, $-CN$, halogênios, por exemplo $-Cl$, $-Br$ ou $-F$, funcionalidades de álcool $-OH$, alcóxidos $-OR'$ ou $-O-(C=O)-R'$ ($R' =$ alquila, arila). A pode ser, preferivelmente, CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)$, $CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)$ ou $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)$.

[0087] Os compostos que se seguem, por exemplo, podem ser usados como o silano da fórmula geral (I):

[0088] $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$,

[0089] $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_5$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_6$,

[0090] $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_7$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_8$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_9$,

[0091] $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{10}$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{11}$, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{12}$,

[0092] $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$,

[0093] $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_5$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_6$,

[0094] $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_7$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_8$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_9$,

[0095] $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{10}$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{11}$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{12}$,

[0096] $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{13}$, $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{14}$,
 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$,

[0097] $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$, $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$,
 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$,

[0098] $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_5$, $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_6$,
 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_7$,

[0099] $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_8$, $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_9$,
 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{10}$,

[00100] $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{11}$, $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{12}$,
 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{13}$,

[00101] $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{14}$,

[00102] $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_x[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$,

[00103] $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_x[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$,

[00104] $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_x[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$,

[00105] $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_x[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})(\text{OEt})_2]$,

- [00106] $[(C_{12}H_{25}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)(OEt)_2],$
- [00107] $[(C_{12}H_{25}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)(OEt)_2],$
- [00108] $[(C_{12}H_{25}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_2(OEt)],$
- [00109] $[(C_{12}H_{25}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_2(OEt)],$
- [00110] $[(C_{12}H_{25}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_2(OEt)],$
- [00111] $[(C_{12}H_{25}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_3],$
- [00112] $[(C_{12}H_{25}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_3],$
- [00113] $[(C_{12}H_{25}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_3],$
- [00114] $(C_{14}H_{29}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3],$
- [00115] $[(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3],$
- [00116] $[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3],$
- [00117] $[(C_{14}H_{29}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)(OEt)_2],$
- [00118] $[(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)(OEt)_2],$
- [00119] $[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)(OEt)_2],$
- [00120] $[(C_{14}H_{29}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_2(OEt)],$
- [00121] $[(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_2(OEt)],$
- [00122] $[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_2(OEt)],$
- [00123] $[(C_{14}H_{29}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3],$
- [00124] $[(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3],$
- [00125] $[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3],$
- [00126] $(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3],$
- [00127] $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3],$
- [00128] $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3],$
- [00129] $[(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)(OEt)_2],$
- [00130] $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)(OEt)_2],$
- [00131] $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)(OEt)_2],$
- [00132] $[(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_2(OEt)],$
- [00133] $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_2(OEt)],$
- [00134] $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_2(OEt)],$
- [00135] $[(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3],$

- [00136] $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3]$,
 [00137] $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3]$,
 [00138] $(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 [00139] $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 [00140] $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 [00141] $[(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 [00142] $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 [00143] $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 [00144] $[(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 [00145] $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 [00146] $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 [00147] $[(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$,
 [00148] $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$ ou
 [00149] $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$.
 [00150] Aqueles compostos conforme descritos na DE 10122269.6 também podem ser usados como silano da fórmula I.

[00151] Composto organossilício ou misturas de compostos organossilício da fórmula geral (II)



[00152] onde

[00153] X^1 , X^2 , X^3 e A independentemente possuem o mesmo significado como na fórmula (I),

[00154] R^1 , R^2 e R^3 são em cada caso, independentes e indicam

[00155] (C_1-C_{16}) alquila, preferivelmente (C_1-C_4) alquila, específica e preferivelmente metila e etila,

[00156] (C_1-C_{16}) alcóxi, preferivelmente (C_1-C_4) alcóxi, específica e preferivelmente metóxi e etóxi,

[00157] (C_1-C_{16}) haloalquila, arila, (C_7-C_{16}) aralquila, -H, halogênio ou $X^1X^2X^3Si-A-S-$ podem ser usados como silano.

[00158] Os compostos que se seguem, por exemplo, podem ser

usados como o silano da fórmula geral (II):

- [00159] $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S-Si(CH}_3)_3$, $[(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_2\text{Si(CH}_3)_2$,
 [00160] $[(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_3\text{Si(CH}_3)$, $[(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_2\text{Si(OEt)}_2$,
 [00161] $[(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_4\text{Si}$, $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S-Si(OEt)}_3$,
 [00162] $(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S-Si(C}_2\text{H}_5)_3$, $[(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_2\text{Si(C}_2\text{H}_5)_2$,
 [00163] $[(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_3\text{Si(CH}_3)$, $[(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_2\text{Si(OMe)}_2$,
 [00164] $[(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}]_4\text{Si}$, $(\text{MeO})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S-Si(OMe)}_3$,
 [00165] $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_3)\text{-S-Si(CH}_3)_3$,
 [00166] $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_3)\text{-S-Si(C}_2\text{H}_5)_3$,
 [00167] $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_3)\text{-S-Si(C}_6\text{H}_5)_3$ ou
 [00168] $(\text{EtO})_3\text{-Si-(CH}_2)_2\text{(p-C}_6\text{H}_4)\text{-S-Si(CH}_3)_3$.
 [00169] Composto organossilício ou misturas de compostos organossilício da fórmula geral (III)



[00170] onde

[00171] X^1 , X^2 e X^3 em cada caso, independentemente, possuem o mesmo significado que na formula (I) e

[00172] Alq é uma ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) alquila de cadeia linear, ramificada ou cíclica, por exemplo, metila, etila, n-propila, n-butila, n-pentila, n-hexila, isopropila ou tert-butila,

[00173] ($\text{C}_1\text{-C}_5$) alcóxi, por exemplo metóxi, etóxi, propóxi, butóxi, isopropóxi, isobutóxi, t-butóxi ou pentóxi, halogênio, por exemplo flúor, cloro, bromo ou iodo, hidroxila, tiol, nitrila, ($\text{C}_1\text{-C}_4$) haloalquila, $-\text{NO}_2$, ($\text{C}_1\text{-C}_8$) tioalquila, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$, $-\text{NR}^1\text{R}^2$, $\text{NH}(\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3)$, alquenila, alila, vinila, arila ou ($\text{C}_7\text{-C}_{16}$) aralquila podem ser usados como o silano.

[00174] O grupo vinila e fragmentos de cadeia linear, ramificada ou cíclica que possam conter uma ou mais ligações duplas de carbono podem ser combinados no termo alquenila.

[00175] As estruturas monocíclica e bicíclica ou policíclica, bem como estruturas cíclicas que são providas com substituintes alquila, por exemplo, grupos norbornila, norbornenila, etilnorbornila, etilnorbornenila, etilcicloexila, etilcicloexenila ou cicloexilcicloexila podem ser combinados no termo alquila cíclica ou fragmentos de alquenila.

[00176] Arila pode ser entendida como significando fenilas, bifenilas ou outros compostos benzóides, que são opcionalmente substituídos por (C_1-C_3) alquila, (C_1-C_3) alcóxi, halogênio, hidroxila ou heteroátomos, tais como, $NR^1R^2OR^1$, $PR^1R^2R^3$, SH ou SR^1 .

[00177] Os compostos que se seguem, por exemplo, podem ser usados como o silano da fórmula geral (III):

[00178] $(C_{12}H_{25}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$, $(C_{14}H_{29}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$,
 $(C_{16}H_{33}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$,

[00179] $(C_{18}H_{37}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$, $(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-H$, $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-H$,

[00180] $(EtO)_3-Si-C(CH_3)_3$, $(MeO)_3-Si-C(CH_3)_3$, $(EtO)_3-Si-(CH_2)_8-H$,

[00181] $(MeO)_3-Si-(CH_2)_8-H$, $(EtO)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$, $(MeO)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$,

[00182] $(Me)_3Si-(OMe)$, $((Et)_3Si-(OMe)$, $(C_3H_7)_3Si-(OMe)$, $(C_6H_5)_3Si-(OMe)$,

[00183] $(Me)_3Si-(OEt)$, $((Et)_3Si-(OEt)$, $(C_3H_7)_3Si-(OEt)$, $(C_6H_5)_3Si-(OEt)$,

[00184] $(Me)_3Si-(OC_3H_7)$, $(Et)_3Si-(OC_3H_7)$, $(C_3H_7)_3Si-(OC_3H_7)$,
 $(C_6H_5)_3Si-(OC_3H_7)$,

[00185] $(Me)_3SiCl$, $(Et)_3SiCl$, $(C_3H_7)_3SiCl$, $(C_6H_5)_3SiCl$, $Cl_3-Si-CH_2-CH=CH_2$,

[00186] $(MeO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$, $(EtO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$,

[00187] $(EtO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$, $Cl_3-Si-CH=CH_2$, $(MeO)_3-Si-CH=CH_2$,

[00188] $(EtO)_3-Si-CH=CH_2$, $(Me_3Si)_2N-C(O)-H$ ou $(Me_3Si)_2N-H$.

[00189] Um composto organossilício ou uma mistura de compostos

organossilício das fórmulas gerais (IV) ou (V)



[00190] onde Y representa uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{D}(=\text{E})$, onde o seguinte se aplica:

[00191] p é 0 a 5, r é 1 a 3, Z é 0 a 2, q é 0 a 6, a é 0 a 7, b é 1 a 3, j é 0 a 1, porém se p = 1 ele também pode ser freqüentemente 0, c é 1 a 6, preferivelmente 1 a 4, s é 1 a 3, k é 1 a 2, contanto que

[00192] se (D) for um carbono, enxofre ou sulfonila, $a + b = 2$ e $k = 1$,

[00193] (2) se (D) for um átomo de fósforo, $a + b = 3$ à medida que $c \geq 1$ e $b = 1$, onde $a = c + 1$,

[00194] (3) se (D) for um átomo de fósforo, $k = 2$, Y representa uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{D}(=\text{E})$, preferivelmente -C(=NR)-, -SC(=NR)-, -SC(=O)-, (-NR)C(=O)-, (-NR)C(=S)-, -OC(=O)-, -OC(=S)-, -C(=O)-, -SC(=S)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -OS(=O)₂-, (-NR)S(=O)₂-, -SS(=O)-, -OS(=O)-, (NR)S(=O)-, -SS(=O)₂-, (-S)₂P(=O)-, -(-S)P(=O)-, -P(=O)(-)₂, (-S)₂P(=S)-, -(-S)P(=S)-, -P(=S)(-)₂, (-NR)₂P(=O)-, (-NR)(-S)P(=O)-, (-O)(-NR)P(=O)-, (-O)(-S)P(=O)-, (-O)₂P(=O)-, -(-O)P(=O)-, -(-NR)P(=O)-, (-NR)₂P(=S)-, (-NR)(-S)P(=S)-, (-O)(-NR)P(=S)-, (-O)(-S)P(=S)-, (-O)₂P(=S)-, -(-O)P(=S)- ou -(-NR)P(=S)-,

[00195] em cada um desses grupos o átomo (D) forma duas ligações com o heteroátomo (E), que por sua vez é ligado ao átomo de enxofre (S), que é ligado ao átomo de silicone (Si) por meio de um grupo (G),

[00196] R independentemente um outro que indica H,

[00197] Uma cadeia alquila linear, cíclica ou ramificada, preferivelmente (C₁-C₁₈)alquila, específica e preferivelmente (C₁-C₄)alquila,

[00198] Opcionalmente, as cadeias alquila que contêm teores de insaturados, tais como, ligações duplas (alcenos), ligações triplas (al-

cinas) ou também alquilaromáticos (aralquila) ou aromáticos e que possuem o mesmo significado que na fórmula (II),

[00199] G independentemente de outros substituintes indica hidrogênio ou uma cadeia alquila linear, cíclica ou ramificada possuindo (C_1 - C_{18}), onde as cadeias alquila podem conter opcionalmente um teor de insaturado, tais como, ligações duplas (alcenos), ligações triplas (alcinas) ou também alquilaromáticos (aralquila) ou aromáticos,

[00200] se $p = 0$ na fórmula (IV), G é preferivelmente hidrogênio (H), G não corresponde à estrutura de um fragmento α,β -insaturado que é ligado ao fragmento Y de modo que, o fragmento tiocarbonila α,β -insaturado é formado,

[00201] X^1 , X^2 e X^3 em cada caso independentemente um do outro possuem o significado como na fórmula (I)

[00202] pode ser usado como o silano.

[00203] Um índice p de 0 a 2 é preferido, onde X^1 , X^2 ou X^3 é um RO-, por exemplo RC(=O)O-. Um fragmento onde $p = 0$, X^1 , X^2 ou X^3 = etóxi e onde G = esqueleto de alquila ou esqueleto de alquila substituída possuindo C_3 a C_{12} é especificamente preferido.

[00204] Em $(Q)_zD(=E)$, Q pode ser oxigênio, enxofre ou (-NR-), D pode ser carbono, enxofre, fósforo ou sulfonila, E pode ser oxigênio, enxofre ou (=NR¹).

[00205] Exemplos preferidos da função (-YS-) nas fórmulas (IV) e (V) podem ser:

[00206] ésteres tiocarboxilato -C(=O)-S-, ditiocarboxilatos -C(=S)-S-, ésteres tiocarbonato -O-C(=O)-S-, ésteres ditiocarbonato -S-C(=O)-S- e -O-C(=S)-S-, ésteres tritiocarbonato -S-C(=S)-S-, ésteres ditiocarbamato -N-C(=S)-S-, ésteres tiosulfonato -S(=O)₂-S-, ésteres tiosulfato -O-S(=O)₂-S-, ésteres tiosulfamato (-N-)S(=O)₂-S-, ésteres tiosulfinato -C-S(=O)-S-, ésteres tiosulfito -O-S(=O)-S-, ésteres tiosulfimato N-S(=O)-S-, ésteres tiofosfato P(=O)(O)₂(S-), ésteres ditiofosfato

$P(=O)(O-)(S-)_2$ ou $P(=S)(O-)_2(S-)$, ésteres tritiofosfato $P(=O)(S-)_3$ ou $P(=S)(O-)(S-)_2$, ésteres tetratiofosfato $P(=S)(S-)_3$, ésteres tiofosfamato $-P(=O)(-N-)(S-)$, ésteres ditionfosfamato $-P(=S)(-N-)(S-)$, ésteres tiofosforamidato $(-N-)P(=O)(O-)(S-)$, ésteres ditionfosforamidato $(-N-)P(=O)(S-)_2$ ou $(-N-)P(=S)(O-)(S-)$ ou ésteres tritiofosforamidato $(-N-)P(=S)(S-)_2$.

[00207] Os compostos que se seguem, por exemplo, podem ser usados como o silano da fórmula geral (IV) ou (V):

- [00208] Tioacetato de 2-trietoxissilil-1-etila,
- [00209] Tioacetato de 2-trimetoxissilil-1-etila,
- [00210] Tioacetato de 2-(metildimetoxissilil)-1-etila,
- [00211] Tioacetato de 3-trimetoxissilil-1-propila,
- [00212] Tioacetato de trietoxissililmetila,
- [00213] Tioacetato de trimetoxissililmetila,
- [00214] Tioacetato de triisopropoxissililmetila,
- [00215] Tioacetato de metildietoxissililmetila,
- [00216] Tioacetato de metildimetoxissililmetila,
- [00217] Tioacetato de metildiisopropoxissililmetila,
- [00218] Tioacetato de dimetiletoxissililmetila,
- [00219] Tioacetato de dimetilmetoxissililmetila,
- [00220] Tioacetato de dimetilisopropoxissililmetila,
- [00221] Tioacetato de 2-triisopropoxissilil-1-etila,
- [00222] Tioacetato de 2-(metildietoxissilil)-1-etila,
- [00223] Tioacetato de 2-(metildiisopropoxissilil)-1-etila,
- [00224] Tioacetato de 2-(dimetiletoxissilil)-1-etila,
- [00225] Tioacetato de 2-(dimetilmetoxissilil)-1-etila,
- [00226] Tioacetato de 2-(dimetilisopropoxissilil)-1-etila,
- [00227] Tioacetato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00228] Tioacetato de 3-triisopropoxissilil-1-propila,
- [00229] Tioacetato de 3-metildietoxissilil-1-propila,
- [00230] Tioacetato de 3-metildimetoxissilil-1-propila,

- [00231] Tioacetato de 3-metildiisopropoxissilil-1-propila,
- [00232] 1-(2-trietoxissilil-1-etil)-4-tioacetilcicloexano,
- [00233] 1-(2-trietoxissilil-1-etil)-3-tioacetilcicloexano,
- [00234] 2-trietoxissilil-5-tioacetilnorborneno,
- [00235] 2-trietoxissilil-4-tioacetilnorborneno,
- [00236] 2-(2-trietoxissilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno,
- [00237] 2-(2-trietoxissilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno,
- [00238] Ácido 1-(1-oxo-2-thia-5-trietoxissililpenyl)benzóico,
- [00239] Tioacetato de 6-trietoxissilil-1-hexila,
- [00240] Tioacetato de 1-trietoxissilil-5-hexila,
- [00241] Tioacetato de 8-trietoxissilil-1-octila,
- [00242] Tioacetato de 1-trietoxissilil-7-octila,
- [00243] Tioacetato de 6-trietoxissilil-1-hexila,
- [00244] Tioacetato de 1-trietoxissilil-5-octila,
- [00245] Tioacetato de 8-trietoxissilil-1-octila,
- [00246] Tioacetato de 1-trietoxissilil-7-octila,
- [00247] Tioacetato de 10-trietoxissilil-1-decila,
- [00248] Tioacetato de 1-trietoxissilil-9-decila,
- [00249] Tioacetato de 1-trietoxissilil-2-butila,
- [00250] Tioacetato de 1-trietoxissilil-3-butila,
- [00251] Tioacetato de 1-trietoxissilil-3-metil-2-butila,
- [00252] Tioacetato de 1-trietoxissilil-3-metil-3-butila,
- [00253] Tiooctato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00254] Tiopalmitato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00255] Tiooctato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00256] Tiotetradecanoato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00257] Tioexadecanoato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00258] Tiooctadecanoato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00259] Tiobenzoato de 3-trietoxissilil-1-propila,
- [00260] Tio-2-etilexanoato de 3-trietoxissilil-1-propila,

- [00261] Tioacetato de 3-metildiacetóxisilil-1-propila,
 [00262] Tioacetato de 3-triacetoxissilil-1-propila,
 [00263] Tioacetato de 2-metildiacetoxissilil-1-etila,
 [00264] Tioacetato de 2-triacetoxissilil-1-etila,
 [00265] Tioacetato de 1-metildiacetoxissilil-1-etila ou
 [00266] Tioacetato de 1-triacetoxissilil-1-etila.
 [00267] Aqueles compostos conforme descritos na EP0958298 ou no WO9909036 podem ser também empregados como o silano das formulas IV e V.

[00268] Um organossilício ou uma mistura de compostos organossilício da fórmula geral (VI)



[00269] onde X^1 , X^2 , X^3 e A, em cada caso independentemente um do outro, possuem o significado de acordo com formula (I)

[00270] e Sub é

[00271] -SH, -NH₂, -NH(A-SiX¹X²X³), -N(A-SiX¹X²X³)₂, O-C(O)-CMe=CH₂,

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{ ou } -\text{SCN}$$

[00272] pode ser usado como o silano.

[00273] Os compostos que se seguem, por exemplo, podem ser usados como o silano da fórmula geral (VI):

[00274] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SH, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SCN,

[00275] (MeO)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

[00276] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SH, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN,

[00277] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

[00278] (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SH, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00279] [(MeO)₃Si-(CH₂)₃]₂NH, [(EtO)₃Si-(CH₂)₃]₂NH, [(C₃H₇O)₃Si-

$$(\text{CH}_2)_3\text{--}]_2\text{NH},$$

[00280] $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{MeO})\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00281] $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{EtO})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00282] $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00283] $(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O})_2(\text{MeO})\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00284] $(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O})_2(\text{EtO})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00285] $(C_{14}H_{29}O)_2(C_{16}H_{33}O)-Si-(CH_2)_3-SH$, $(C_{14}H_{29}O)_2(C_{18}H_{37}O)-Si-(CH_2)_3-SH$,

[00286] $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})_2(\text{MeO})\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00287] $(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-SH$, $(C_{16}H_{33}O)_2(C_{12}H_{25}O)-Si-$
 $(CH_2)_3-SH$,

[00288] $(C_{16}H_{33}O)_2(C_{14}H_{29}O)-Si-(CH_2)_3-SH$, $(C_{16}H_{33}O)_2(C_{18}H_{37}O)-Si-(CH_2)_3-SH$.

[00289] $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$, $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})_2(\text{MeO})\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$,

[00290] $(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-SH$, $(C_{18}H_{37}O)_2(C_{12}H_{25}O)-Si-$
 $(CH_2)_3-SH$,

[00291] $(C_{18}H_{37}O)_2(C_{14}H_{29}O)-Si-(CH_2)_3-SH$, $(C_{18}H_{37}O)_2(C_{16}H_{33}O)-Si-(CH_2)_3-SH$.

[00292] $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{MeO})\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{EtO})\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$

[00293] $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})\text{-Si-}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$,

[00294] $(C_{12}H_{25}O)_2(C_{18}H_{37}O)-Si-(CH_2)_3-NH_2$, $(C_{14}H_{29}O)_2(MeO)-Si-(CH_2)_3-NH_2$,

[00295] $(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-NH_2$, $(C_{14}H_{29}O)_2(C_{12}H_{25}O)-Si-$
 $(CH_2)_3-NH_2$,

[00296] $(C_{14}H_{29}O)_2(C_{16}H_{33}O)-Si-(CH_2)_3-NH_2$, $(C_{14}H_{29}O)_2(C_{18}H_{37}O)-$

Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00297] (C₁₆H₃₃O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00298] (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00299] (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00300] (C₁₈H₃₇O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00301] (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-NH₂,

[00302] (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN,

[00303] (C₁₂H₂₅O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN,

[00304] (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,

[00305] (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN,

[00306] (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN,

[00307] (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₄H₂₉O)-Si-(CH₂)₃-SCN, (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN,

[00308] (C₁₂H₂₅O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

(C₁₂H₂₅O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₄H₂₉O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

[00309] (C₁₄H₂₉O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

(C₁₆H₃₃O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

[00310] (C₁₆H₃₃O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

(C₁₈H₃₇O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, (C₁₈H₃₇O)₂(EtO)-Si-

$(\text{CH}_2)_3\text{-O-C(O)CMe=CH}_2$, ou misturas dos silanos mencionados acima.

[00311] Oligômeros, ou seja, oligo e polissiloxanos, ou co-oligômeros dos silanos da fórmula geral (I)-(VI) ou misturas dos mesmos podem ser usados como o silano. Os siloxanos podem ser obtidos por oligomerização ou co-oligomerização dos compostos silano correspondentes das fórmulas gerais (I)-(VI) por adição de água e de aditivos o que é conhecido dos versados na técnica.

[00312] Silanos oligoméricos são descritos, por exemplo, na EP 652 245 B1, EP 0 700 951 B1, EP 0 978 525 A2 e DE 199 29 021 A1.

[00313] No contexto da presente invenção para extração de substâncias de cargas modificadas com silano, silano pode ser também entendido como significando misturas de silanos, por exemplo misturas dos silanos da fórmula geral (I)-(VI) ou misturas dos siloxanos oligoméricos ou poliméricos dos silanos das fórmulas gerais (I)-(VI) ou misturas de silanos das fórmulas gerais (I)-(VI) com misturas dos siloxanos oligoméricos ou poliméricos dos silanos das fórmulas gerais (I)-(VI).

[00314] Carga óxida ou silicática não tratada pode ser entendida como significando, por exemplo, uma carga que ocorre naturalmente e/ou sintética de microcontas, granular ou pulverulenta ou misturas de cargas que ocorrem naturalmente e/ou sintética de microcontas, granular ou pulverulenta.

[00315] A carga óxida ou silicática modificada com silano da qual substâncias são extraídas com um gás comprimido podem ser, predominantemente, pulverulenta, conformada em microcontas, esférica, redonda e/ou conformada homogeneamente.

[00316] A carga óxida ou silicática modificada com silano pode ser compatível com borrachas e pode ter a divisão fina e ação de reforço na matriz polimérica as quais são necessárias para uso.

[00317] Silicato, por exemplo caulim, mica, trípoli, terra diatomácea,

talco, volastonita ou argila ou também silicatos, entre outros, na forma de microcontas de vidro, lascas de vidro moído (vidro em pó), fibras de vidro ou tecidos tramados com vidro pode ser empregado como carga silicática.

[00318] Todos os tipos de óxidos de metal, por exemplo, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou triidrato, óxido de zinco, óxidos de boro, óxidos de magnésio ou também óxidos de metal de transição, tais como, dióxido de titânio, podem ser empregados como cargas óxidas.

[00319] Silicatos de alumínio, silicatos, zeólitos, sílica precipitadas ou pirogênicas, possuindo áreas de superfície BET (medidas com nitrogênio gasoso) de 1 a 1.000 m²/g, preferivelmente até 300 m²/g, podem ser empregados adicionalmente como a carga óxida ou silicática.

[00320] Por exemplo, as sílicas precipitadas Ultrasil 7000, Ultrasil 7005, VN2 ou VN3 comercializadas pela Degussa AG, e as sílicas Hi-Sil® 170G Hi-Sil® 190G, Hi-Sil® 195G, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243LD, Hi-Sil® 315 ou Hi-Sil® EZ comercializadas pela PPG Industries Inc. e os produtos Zeosil 115 GR, Zeosil 125 GR, Zeosil 165 GR, Zeosil 175 GR, Zeosil 195 GR, Zeosil 215 GR, Zeosil 1115 MP, Zeosil 1135 MP, Zeosil 1165 MP, Zeosil 1165 MPS ou Zeosil 1205 MP comercializados pela Rhodia podem ser empregados.

[00321] Por exemplo, as sílicas pirogênicas da série Aerosil comercializadas pela Degussa AG ou óxidos pirogênicos de titânio, zinco ou outros metais de transição podem ser empregados.

[00322] Por exemplo, as sílicas pirogênicas da série Cabosil comercializadas pela Cabot podem ser empregadas.

[00323] Cargas óxidas ou silicáticas de outros fabricantes que possuem propriedades semelhantes ou características de produto semelhantes aquelas das sílicas ou óxidos mencionados acima ou semelhantes, dados analíticos comparáveis (especificamente áreas de su-

perfície BET, áreas de superfície CTAB, razão BET/CTAB, número Sears, fração de conta ou distribuições de tamanho de partícula, fatores de forma, fatores de circularidade e índice DBP) podem também ser usados sem problemas para a preparação e extração das cargas óxidas ou silicáticas modificadas com silanos.

[00324] Os compostos que são gasosos em condições de temperatura e pressão normais e são apropriados como uma matriz de reação para misturas de silano/carga podem ser usados como gás comprimido. Por exemplo, dióxido de carbono, hélio, nitrogênio, monóxido de dinitrogênio, hexafluoreto de enxofre, alcanos gasosos possuindo 1 a 5 átomos de carbono (por exemplo, metano, etano, propano, n-butano, isobutano e neopentano), alcenos gasosos possuindo 2 a 4 átomos de carbono (por exemplo etileno, propileno e buteno), alcinas gasosas (por exemplo acetileno, propina e but-1-ina), dienos gasosos (por exemplo propadieno), fluoridrocarbonetos gasosos e cloro- e/ou fluorcloridrocarbonetos (por exemplo freons, CFC, HCFC) ou substitutos para os mesmos usados em razão da legislação atual ou amônia, bem como misturas dessas substâncias podem ser empregadas.

[00325] Dióxido de carbono pode ser usado preferivelmente como o gás comprimido, uma vez que não é tóxico, não é combustível, nem muito reativo, sendo também barato. Adicionalmente, as condições supercríticas necessárias ou condições próximas a crítica podem facilmente ser obtidas, uma vez que a pressão crítica e a temperatura crítica são apenas de 7,3 MPa e 31°C.

[00326] Os gases comprimidos podem ser definidos, por exemplo, de acordo com E. Stahl, K.W. Quirin, D. Gerard, "Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination [Gases comprimidos para extração e refino]", Springer-Verlag, 1988. Gases comprimidos podem ser gás supercríticos, gases críticos ou gases no estado liquefeito.

[00327] Gases supercríticos, gases críticos e gases no estado lique-

feito são descritos, por exemplo, em P. G. Jessop e W. Leitner "Chemical Synthesis using Supercritical Fluids" Wiley-VCH Verlag, 1999.

[00328] Após a silanização da carga ter sido concluída, gases comprimidos podem ser vantajosa e facilmente separados dessa, uma vez que eles estão na forma gasosa sob condições normais e, além disso, especificamente no caso de dióxido de carbono, eles possuem pouco potencial de perigo ambiental, uma vez que são absorvidos no ciclo do carbono natural ou podem ser facilmente reciclados.

[00329] O gás comprimido pode ser colocado sob pressão em uma câmara ou recipiente que seja hermético ao ar e que contenha o material a ser tratado. Durante esse processo, a pressão pode ser aumentada, em geral partindo da pressão atmosférica, até a pressão de trabalho do processo, de acordo com a invenção.

[00330] Os silanos usados podem estar no gás comprimido na forma não dissolvida, parcial ou também completamente dissolvida.

[00331] A carga óxida ou silicática e o silano podem ser misturados primeiro completamente ou colocados em contato e então misturados ou colocados em contato com o gás no estado comprimido.

[00332] A carga óxida ou silicática pode ser misturada primeiro completamente ou colocada em contato com o gás no estado comprimido e então misturada ou colocada em contato com o silano.

[00333] O silano pode ser misturado primeiro completamente ou colocado em contato com o gás no estado comprimido e então misturado ou colocado em contato com a carga óxida ou silicática correspondente.

[00334] "Colocado em contato" pode ser entendido como significando que o material mencionado é imerso, umedecido ou revestido, está presente na forma dissolvida ou não dissolvida ou está presente na forma suspensa, adsorvida ou absorvida.

[00335] O "colocado em contato" pode acontecer, por exemplo, em

um recipiente ou em uma câmara vedada hermeticamente, dentro da qual a carga não modificada, o componente silano e o gás que podem ser transformados potencialmente para o estado comprimido são incorporados apropriadamente.

[00336] O contato entre o silano e o componente de carga misturados homogeneamente e o gás que pode ser potencialmente transformado para o estado comprimido pode ser estabelecido, por exemplo, em um recipiente ou em uma câmara vedada hermeticamente, dentro da qual a mistura de carga e silano pode ser introduzida apropriadamente. "Estabelecer contato" pode ser entendido como significando que o material mencionado é imerso no meio de extração e umectado e revestido pelo menos, preferivelmente, que a carga óxida ou sililática é completamente imersa, ou também que todas as superfícies externas e internas da carga óxida ou sililática estão em contato com o gás comprimido.

[00337] No processo de acordo com a invenção para a extração de substâncias de cargas modificadas com silano, a pressão, que é também denominada a pressão de trabalho, em geral por estar entre 0,1 MPa e 200 MPa, preferivelmente entre 0,1 e 30 MPa, específica e preferivelmente entre 0,1 e 20 MPa, específica e preferivelmente entre 0,1 e 15 MPa.

[00338] A temperatura (temperatura de trabalho) na qual o processo pode ser realizado está entre 0 e 300°C, preferivelmente entre 0 e 200°C, específica e preferivelmente entre 0 e 130°C .

[00339] A extração pode ser realizada em um recipiente de pressão típico para reações de temperatura/alta pressões ou extrações em alta pressão.

[00340] A pressão pode ser mantida constante em vários níveis de pressão por períodos de até 720 min, preferivelmente 1-360 min, específica e preferivelmente 1-180 min durante a extração, e durante es-

se período a carga pode ser imersa no gás comprimido e fluir direta ou com corrente direta através do mesmo.

[00341] Aditivos podem ser adicionados a uma carga óxida ou silicática e/ou o silano antes da extração com gases comprimidos.

[00342] Carga óxida ou silicática modificada com silano pode ser colocada em contato com mais outros aditivos durante a extração com gases comprimidos.

[00343] Durante a extração da carga óxida ou silicática com gases comprimidos, mais outros aditivos podem ser introduzidos na corrente do gás comprimido que é alimentado ou removido e flui diretamente através da carga óxida ou silicática modificada com silano.

[00344] Aditivos que podem ser empregados são amônia, dióxido de enxofre, água, poliéteres de cadeia curta ou cadeia longa ou álcoois de poliéter, por exemplo, dietileno glicol, trietileno glicol ou outros polietileno glicóis ou também éteres polietileno glicol alquila $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{x'}-\text{alquila}]$; $x' = 1-15$, possuindo pesos moleculares de > 100 g/mol, amina de cadeia curta ou longa possuindo pesos moleculares de > 50 g/mol, agentes de formação de emulsão ou também óleos de silicone de cadeia curta ou longa, por exemplo óleos de silicone possuindo pesos moleculares de > 100 g/mol ou também unidades recorrentes $D > 2$, ou misturas dos compostos mencionados acima. A carga óxida ou silicática modificada com silano pode ser colocada em contato com outras substâncias, além do gás comprimido ou misturas de gás comprimido, durante a extração.

[00345] Após a extração, carga óxida ou silicática modificada com silano pode passar através de um estágio de evacuação ou liberação de pressão com remoção, do gás comprimido e dos aditivos acrescentados, do produto final.

[00346] O estágio de evacuação ou liberação de pressão pode ser realizado em um período de até 180 min, preferivelmente entre 1 min e

120 min, específica e preferivelmente entre 1 min e 60 min.

[00347] O estágio de evacuação ou liberação de pressão pode ser realizado em temperaturas entre -50°C e 300°C, preferivelmente entre 1 e 200°C, específica e preferivelmente entre 1 e 150 °C e muito específica e preferivelmente em temperaturas entre 1 e 130°C.

[00348] A carga óxida ou silicática modificada com silano tratada com gases comprimidos pode ser submetida a compactação ou etapa de elaboração adicional.

[00349] A carga óxida ou silicática modificada com silano tratada com gases comprimidos pode ser usada em tintas, lacas, tintas para impressão, coberturas, revestimentos, adesivos e lubrificantes, cosméticos, pastas de dente, auxiliares para construção ou como uma carga em borrachas vulcanizáveis ou silicones ou em plásticos.

[00350] A carga óxida ou silicática modificada com silanos preparada com o processo de acordo com a invenção possui a vantagem de uma estabilidade em armazenamento superior e portanto, estabilidade maior em desempenho, em comparação as cargas modificadas com silano conhecidas, por exemplo bis(3-trietoxissililpropil)tetrasulfano sobre sílica (VP Coupsil 8108 de Degussa). As cargas preparadas com o processo de acordo com a invenção possuem, adicionalmente, em comparação, um teor menor de álcool que pode ser liberado potencialmente, em geral etanol. Durante o armazenamento, uma quantidade menor de constituintes orgânicos voláteis (VOC) é liberada.

[00351] Exemplos

[00352] Exemplos de comparação 1-9 (experimentos sem reciclagem de CO₂):

[00353] Os exemplos de comparação listados abaixo nas Tabelas 1-2 foram realizados em uma instalação de extração de alta pressão para sólidos possuindo um volume de autoclave de 50 L.

[00354] Em cada caso 8 kg de sílica precipitada Ultrasil 7005 (De-

gussa AG; valores analíticos característicos: BET = 185 m²/g de acordo com ISO 5794/Anexo D, área de superfície CTAB = 173 m²/g, perda em secagem = 5,5% em peso (DIN ISO787-2)) são misturados fisicamente em um misturador Ruberg com 580 g Si 266 (Degussa AG; bis-[triethoxysililpropil]dissulfano possuindo um comprimento médio de cadeia de 2,25).

[00355] A sílica pré-tratada fisicamente é enchida em um recipiente de inserção (volume 35 L) que é fechado com placas sinterizadas na parte superior e inferior. O recipiente de inserção completamente cheio é inserido na autoclave de uma instalação de extração de alta pressão (leito fixo). A autoclave é colocada sob pressão com a ajuda de uma bomba de membrana de alta pressão e é fluxada diretamente por dióxido de carbono, que é transportado por uma bomba de alta pressão, de acordo com as pressões, temperaturas e tempos listados nas Tabelas 1-2. Tentou-se evitar variações na pressão. A quantidade de água declarada nas Tabelas 1-2 é medida na corrente de CO₂ antes de entrar na autoclave.

[00356] Após fluxo direto na autoclave da instalação de extração de alta pressão, o dióxido de carbono carregado de etanol é alimentado a um separador onde é convertido no estado gasoso, com uma diminuição na pressão (e uma diminuição na temperatura), a solubilidade dos constituintes do fluido (água, etanol) diminuindo e esses, desta forma, sendo separados em larga escala.

[00357] Após o separador, o dióxido de carbono gasoso é condensado através de um condensador e alimentado a um recipiente de pressão, onde permanece. Não é realizada operação circuladora, porém, CO₂ isento de etanol, limpo, é sempre transportado de um tanque de reservatório separado pela bomba de membrana de alta pressão mencionada acima, comprimido e usado para a extração da sílica modificada com silano.

Tabela 1:

	Parâmetro						Amostra	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH Quantidade total de EtOH
	Si 266 [phf]	Pressão [MPa]	Tempo [min]	Quantidade de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima na entrada de CO ₂ na autoclave [°C]			porcentagem em peso	porcentagem em peso
Exemplo de Comparação 1	7,25	7	30	200	100	0,7% H ₂ O Alimentado a Corrente de CO ₂	amostra misturada	10,5	1,1
		8	30						
		10	60						
		26	30						
Exemplo de Comparação 2	7,25	10	120	200	100	0,7% H ₂ O Alimentado a Corrente de CO ₂	amostra misturada	10,8	1,2
		26	30						

Tabela 1: -continuação-

	Parâmetro						Amostra	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH Quantidade total de EtOH
	Si 266 [phf]	Pressão [MPa]	Tempo [min]	Quantidade de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima na entrada de CO ₂ na autoclave [°C]			porcentagem em peso	porcentagem em peso
Exemplo de Comparação 3	7,25	10	150	200	100	0,7% H ₂ O alimentado a corrente de CO ₂	amostra misturada	9,7	1,3
Exemplo de Comparação 4	9,06	10 26	120 30	200	100	0,7% H ₂ O alimentado a corrente de CO ₂	amostra misturada	8,4	1,5

Tabela 1: - continuação-

	Parâmetro						Amostra	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH Quantidade total de EtOH
	Si 266 [phf]	Pressão [MPa]	Tempo [min]	Quantidade de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima na entrada de CO ₂ na autoclave [°C]			porcentagem em peso	porcentagem em peso
Exemplo de Comparação 5	11,8	10 26	150 30	240	100	0,7% H ₂ O alimentado a corrente de CO ₂	amostra misturada	9,3	1,6
Exemplo de Comparação 6	9,06	10 26	210 30	240	100	0,7% H ₂ O Alimentado a corrente de CO ₂	amostra misturada	11,5	0,9

Tabela 1: -continuação-

	Parâmetro						Amostra	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH Quantidade total de EtOH
	Si 266 [phf]	Pressão [MPa]	Tempo [min]	Quantidade de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima na entrada de CO ₂ na autoclave [°C]				
Exemplo de Comparação 7	11,8	10 26	240 30	280	100	0,7% H ₂ O Alimentado a corrente de CO ₂	amostra misturada	12,2	1,4

Tabela 2:

	Parâmetro						Amostra	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH
									(quantidade total de EtOH)
	Si 266 [phf]	Pressão [MPa]	Tempo [min]	Quantidade de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima na entrada de CO ₂ na autoclave [°C]			porcentagem em peso	Porcentagem em peso
Exemplo de Comparação 8	7,25	90 26	120 30	200	100	0,7% H ₂ O alimentado a corrente de CO ₂	Amostra misturada	10,1	1,1
Exemplo de Comparação 9	11,8	90 260	240 30	360	100	0,7% H ₂ O alimentado a corrente de CO ₂	Amostra misturada	13,0	1,6

[00358] 2. Exemplos de comparação 10-11 (de acordo com EP 1256604 A2; Exemplo A e B):

[00359] Exemplo de comparação 10 (Exemplo A de acordo com EP 1256604 A2):

[00360] 1.500 g de Ultrasil VN3 são enchidos em um misturador de tambor (4 chicanas possuindo uma altura de 7 cm). O tambor é girado a 20 rpm sobre um suporte giratório a uma posição inclinada de 18°. 120 g de Si 69 (8 phf) são aspergidos através de um orifício de 6 cm no revestimento do tambor por meio de uma bomba de aspersão manual disponível comercialmente no curso de 55 minutos. Um tempo após operação do tambor de 5 minutos é então mantido.

[00361] 130 g de sílica pré-revestida com Si 69 são então enchidos no recipiente de inserção de 600 mL de uma autoclave de extração de alta pressão, que é preaquecida para 70°C. A pressão é aumentada lentamente para 15 MPa por bombeamento em CO₂. Após descanso por 15 minutos, a temperatura é aumentada para 100°C por aquecimento da jaqueta da autoclave. O sistema é mantido constante a 100°C sob 20 MPa por uma hora. A pressão é então abaixada lentamente para 8 MPa. A extração é realizada com 1,2 kg CO₂ sob 8 MPa a 100°C por 25 minutos. Finalmente, a extração é realizada com 0,5 kg de CO₂ sob 30 MPa a 80°C por 30 minutos. O sistema é então deixado descansar e a carga modificada é removida.

[00362] Exemplo de comparação 11 (Exemplo B de acordo com EP 1256604 A2):

[00363] 2.000 g de Ultrasil VN3 são secos a 105°C em um gabinete de circulação de ar por 2 horas. 1.500 g de Ultrasil VN3 seco são enchidos em um misturador de tambor (4 chicanas possuindo uma altura de 7 cm). O tambor é girado a 20 rpm sobre um suporte giratório a uma posição inclinada de 18°. 120 g Si 69 (8 phf) são aspergidos através de um orifício de 6 cm no revestimento do tambor por meio de

uma bomba de aspersão manual disponível comercialmente no curso de 55 minutos. Um tempo após operação do tambor de 5 minutos é então mantido.

[00364] 130 g de sílica pré-revestida com Si 69 são então enchidos no recipiente de inserção de 600 mL de uma autoclave de extração de alta pressão, que é pré-aquecida para 70°C. A pressão é aumentada lentamente para 15 MPa por bombeamento em CO₂. Após descanso por 15 minutos, a temperatura é aumentada para 100°C por aquecimento da jaqueta da autoclave. O sistema é mantido constante a 100°C sob 20 MPa por uma hora. A pressão é então abaixada lentamente para 8 MPa. A extração é realizada com 1,2 kg de CO₂ sob 8 MPa a 100°C por 25 minutos. Finalmente a extração é realizada com 0,5 kg de CO₂ sob 30 MPa a 80°C por 30 minutos. O sistema é então deixado descansar e a carga modificada é removida. Os resultados da análise são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados da análise dos Exemplos de comparação 10 e 11

	Unidade	Exemplo de comparação 10	Exemplo de comparação 11
Teor de etanol	% em peso	1,8	3,0
Teor de etanol	μmol/g do produto	388	649

[00365] 3. Exemplos de comparação 12-17 (de acordo com EP 1357156 A2; Exemplo 16-21):

[00366] Exemplos de comparação da EP 1357156 A2:

[00367] Os experimentos listados a seguir são realizados em uma instalação de extração de alta pressão para sólidos possuindo um volume de autoclave de 50 L.

[00368] Em cada caso 8 kg de sílica precipitada Ultrasil 7005 (Degussa AG; valores analíticos característicos: BET = 185 m²/g de acor-

do com ISO 5794/Anexo D, área de superfície CTAB = $173 \text{ m}^2/\text{g}$, perda em secagem = 5,5% em peso (DIN ISO787-2)) são pré-revestidos fisicamente e misturados em um misturador Ruberg com 640 g Si69 (Degussa AG; bis-(triethoxysililpropiltetrasulfano)). Em alguns experimentos, quantidades adicionais de água são então aspergidas sobre a mistura de sílica e silano (Exemplos de comparação 13+14 e 16+17).

[00369] A sílica pré-revestida fisicamente com Si69 é enchida em um recipiente de inserção (volume 35 L) que é fechado com placas sinterizadas na parte superior e inferior. O recipiente de inserção completamente cheio é inserido na autoclave de uma instalação de extração de alta pressão (leito fixo). A autoclave é colocada sob pressão com a ajuda de uma bomba de membrana de alta pressão e é fluxada diretamente por quantidades definidas de dióxido de carbono, que são transportados por uma bomba de alta pressão, de acordo com as pressões e temperaturas listadas nas Tabelas 4+5 por períodos de tempo específicos. A reação primária é entendida como significando a imobilização química e/ou física do silano na carga. A extração é entendida como significando a hidrólise parcial/completa do silano e remoção do álcool. Nos exemplos listados, 0,2% em peso de água (com base na massa de CO_2 usada) é medido na corrente de CO_2 antes de entrar na autoclave. Após o reator de leito fixo, o dióxido de carbono carregado é alimentado a um separador onde é convertido no estado gasoso, com uma diminuição na pressão e/ou aumento na temperatura, a solubilidade dos constituintes do fluido (por exemplo, etanol extraído) diminuindo e esses, desta forma, sendo separados em larga escala. Após o separador, o dióxido de carbono gasoso é condensado através de um condensador e alimentado a um recipiente de tamponamento, de onde pode ser sugado novamente pela bomba de alta pressão e empregado para a extração (processo circulador).

Tabela 4:

Exemplo de comparação No.	Sílica	Revestimento de silano em phf (Si69)	Água adicionada em phf	Água medida em CO ₂ sc	Pressão em MPa	Temperatura em °C	Tempo em min	Rendimento de dióxido de carbono em kg
12	Ultrasil 7005	8	0		10	média 70	10	
Extração	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	10	80-87	60	160 kg
13	Ultrasil 7005	8	5		10	média 70	10	
Extração	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	10	80-87	60	160 kg
14	Ultrasil 7005	8	8		10	média 70	10	
Extração	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	10	77-88	80 min	160 kg

Tabela 5:

	Silica	Revestimento de silano em phf (Si69)	Água adicionada em phf	Água medida em CO ₂ sc	Pressão em MPa	Temperatura em °C	Tempo em min	Rendimento de dióxido de carbono em kg
15	Ultrasil 7005	8	0	+0,2% H ₂ O com base em CO ₂	8 pulsações de pressão entre 6 e 10 MPa	média 70	150	
Extração	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	10	85	60	160 kg
16	Ultrasil 7005	8	5	+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	8 pulsações de pressão entre 6 e 10 MPa	média 70	150	
Extração	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	10	85	60	160 kg

Tabela 5: -continuação-

	Silica	Revestimento de silano em phf (Si69)	Água adicionada em phf	Água medida em CO ₂ sc	Pressão em MPa	Temperatura em °C	Tempo em min	Rendimento de dióxido de carbono em kg
17	Ultrasil 7005	8	8	+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	8 pulsações de pressão entre 6 e 10 MPa	média 70	150	
Extração	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O com base em CO ₂	10	85	60	160 kg

[00370] Os resultados analíticos dos Exemplos de comparação 12-17 são resumidos na Tabela 6.

Tabela 6: Valores analíticos dos Exemplos de comparação 12-17

N.º do exemplo	Teor médio de etanol	Teor médio de etanol	Teor de água
	∞mol/g	% em peso	Porcentagem em peso
12	609	2,8	3,79
13	540	2,5	4,15
14	444	2	5,07
15	502	2,3	4,09
16	472	2,2	4,28
17	499	2,3	4,95

Exemplos 1-17:

[00371] Os exemplos listados abaixo, de acordo com a invenção (Tabelas 7-8) são realizados em uma instalação de extração de alta pressão para sólidos possuindo um volume de autoclave de 50 L.

[00372] Em cada caso 8 kg de sílica precipitada Ultrasil 7005 (Degussa AG; valores analíticos característicos: BET = 185 m²/g de acordo com ISO 5794/Anexo D, área de superfície CTAB = 173 m²/g, per-

da em secagem = 5,5% em peso (DIN ISO787-2)) são misturados fisicamente em um misturador Ruberg com 580 g Si 266 (Degussa AG; bis-[triethoxysililpropil]disulfano possuindo um comprimento médio de cadeia de 2,25).

[00373] A sílica pré-tratada fisicamente é enchida em um recipiente de inserção (volume 35 L) que é fechado com placas sinterizadas na parte superior e inferior. O recipiente de inserção completamente cheio é inserido na autoclave de uma instalação de extração de alta pressão (leito fixo). A autoclave é colocada sob pressão com a ajuda de uma bomba de membrana de alta pressão e é fluxada diretamente pelas quantidades declaradas de dióxido de carbono, que são transportadas por uma bomba de alta pressão, de acordo com as pressões, temperaturas e tempos listados nas Tabelas 7-8. Tentou-se aqui evitar variações na pressão. A quantidade de água declarada nas Tabelas 7-8 é medida na corrente de CO₂ antes de entrar na autoclave.

[00374] Após o extrator de leito fixo, o dióxido de carbono carregado é alimentado a uma lavadora de alta pressão onde entra em contato com as quantidades de água (absorvente) descritas nas Tabelas 7-8. A lavadora de alta pressão compreende um recipiente de pressão que é modificado com vedação. Água fresca é alimentada à lavadora de alta pressão a partir de cima, enquanto o dióxido de carbono entra na lavadora pela parte de baixo. Água contaminada com etanol é removida da lavadora de alta pressão pela parte de baixo. Água (absorvente) pode ser alimentada à lavadora ou removida da mesma contínua ou descontinuamente.

[00375] Após passar pela lavadora de alta pressão, o dióxido de carbono é alimentado a um separador onde é convertido no estado gasoso, com uma diminuição na pressão, a solubilidade para os constituintes do fluido diminuindo e esses, desta forma, sendo separados em larga escala.

[00376] Após passar pelo separador, o dióxido de carbono gasoso é condensado através de um condensador e alimentado a um recipiente tamponador, de onde é sugado novamente pela bomba de alta pressão e empregado para extração (processo circulador).

Tabela 7:

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão de CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	Em °C	% em peso com relação ao rendimento de CO ₂	litros / h	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
1	7,25	9-10	90	50-73	0,4	20	120	100	amostra misturada	5,6	1,8
2	7,25	9,1-9,9	72-99	42-65	0,55	35	180	155	amostra misturada	9,1	1,5
3	7,25	9,1-9,9	72-98	42-53	0,5	35	120	102	amostra misturada	7,5	1,6
4	7,25	9,1-9,9	74-98	44-52	0,5	50	120	100	amostra misturada	7,5	1,7

Tabela 7: -continuação-

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão de CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	Em °C	% em peso com relação ao rendimento de CO ₂	litros / h	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
5	7,25	9,1-9,9	80-113	50-71	0,5	20	120	165	amostra misturada	7,3	1,5
6	7,25	9,1-9,9	70-106	40-63	0,5	50	120	160	amostra misturada	7,5	1,4
7	7,25	9,0-9,9	73-105	44-65	0,5	35	120	170	amostra misturada	7,3	1,6
8	7,25	8,9-10,2	85-88	32-50	0,5	80	120	170	amostra misturada	6,8	1,6

Tabela 8:

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	em °C	% em peso com relação ao rendimento de CO ₂	litros / h	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
9	7,25	9,0-10,1	75-100	35-50	0,5	80	120	210	amostra misturada	7,15	1,3
10	7,25	9,1-10,2	56-90	39-50	0,5	60	120	210	amostra misturada	6,8	1,4

Tabela 8: -continuação-

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	Lavadora em °C	em CO ₂ antes da autoclave	na lavadora	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
11	7,25	9,1-10,0	60-84	38-62	0,5	60	120	165	amostra misturada	6,7	1,4
12	7,25	9,0-10,0	57-81	37-66	0,75	60	120	165	amostra misturada	9,4	1,8

Tabela 8:- continuação-

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	Lavadora em °C	em CO ₂ antes da autoclave	na lavadora	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
13	7,25	9,0-10,0	55-83	39-52	0,75	60	90 30	210	amostra misturada	9,0	1,4
14	7,25	9,2-10,2	61-90	37-47	0,75	80	90 30	200	amostra misturada	8,6	1,3

Tabela 8: -continuação-

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	em °C	% em peso com relação ao rendimento de CO ₂	litros / h	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
15	7,25	9,3-10,0	55-81	37-55	0,75 0	80	90 30	160	amostra misturada	7,9	1,4
16	7,25	9,0-10,0	60-87	37-66	0,5	80	120	200	amostra misturada	6,7	1,4

Tabela 8: -continuação-

N.º do exemplo	Parâmetro								Amostragem superior, média e inferior na autoclave nos mesmos volumes; mistura completa e análise	Água (Titulação Karl-Fischer)	EtOH (quantidade residual)
	Si 266	Pressão CO ₂	Temperatura		Alimentação de H ₂ O		Tempo	Rendimento de CO ₂ (autoclave)			
	phf	MPa	em °C	Lavadora em °C	em CO ₂ antes da autoclave	na lavadora	min	kg		porcentagem em peso	porcentagem em peso
17	7,25	9,0-10,2	60-93	42-63	0,5	80	180	300	amostra misturada	7,2	1,0

[00377] Se os resultados obtidos para o teor de etanol dos exemplos de comparação sem reciclagem de CO₂ (Tabela 1-2; Exemplo de comparação 3) forem comparados aqueles dos exemplos de acordo com a invenção nas Tabelas 7+8, será verificado que uma lavadora de alta pressão é um processo surpreendentemente eficaz para remoção de etanol do gás de extração no presente caso. Os exemplos de comparação sem reciclagem de CO₂ em uma circulação de CO₂ correspondem ou simulam aqui a lavadora possuindo 100% de eficácia de lavagem em relação ao etanol contido no CO₂ supercrítico (CO₂ sc).

[00378] Se os resultados obtidos para o teor de etanol nos Exemplos de comparação 10 e 11 ou 12-17 (processos circuladores onde CO₂ sc é transportado através do leito fixo de carga) forem comparados aqueles dos Exemplos 1-17 de acordo com a invenção, um aperfeiçoamento

[00379] devido ao teor baixo de etanol das cargas modificadas ou

[00380] devido aos tempos relativos de extração das cargas mais curtos a serem modificados pela utilização do processo de acordo com a invenção torna-se claro.

Exemplos 18-25:

[00381] Os experimentos listados a seguir nas Tabelas 9+10 são realizados em uma instalação de extração de alta pressão para sólidos possuindo um volume de autoclave de 6.500 L. A construção da instalação de extração de alta pressão é ressaltada na figura 20. A construção da autoclave de alta pressão na instalação de extração de alta pressão é ressaltada na figura 12.

Exemplos com a sílica Ultrasil 7005

[00382] Em cada caso 1.300 kg de sílica precipitada Ultrasil 7005 (Degussa AG; valores analíticos característicos: BET = 185 m²/g de acordo com ISO 5794/Anexo D, área de superfície CTAB = 173 m²/g, perda em secagem = 5,5% em peso (DIN ISO787-2)) são misturados

fisicamente em um misturador com 104 kg Si 69 (Degussa AG; bis-[trietoxissililpropil]tetrassulfano) ou 94 kg de Si 266 (Degussa AG; bis-[trietoxissililpropil]dissulfano). As quantidades de água declaradas nas Tabelas 9+10 são então distribuídas homogeneamente sobre a mistura física de caga e silano.

Exemplos com a sílica Ultrasil 7000 (pó)

[00383] Em cada caso 1.410 kg de sílica precipitada, pulverulenta, não compactada Ultrasil 7000 (Degussa AG; área de superfície CTAB (pH 9) 155 m²/g; perda em secagem 5,5% (DIN ISO787-2)), são misturados fisicamente em um misturador com 112 kg Si 69 (Degussa AG; bis-[trietoxissililpropil] tetrassulfano) ou 102 kg de Si 266 (Degussa AG; bis-[trietoxissililpropil] dissulfano). As quantidades de água declaradas nas Tabelas 9+10 são então distribuídas homogeneamente sobre a mistura física de carga e silano.

[00384] A sílica modificada fisicamente dessa maneira é enchida na autoclave da instalação de extração de alta pressão e tratada com dióxido de carbono comprimido (CO₂ sc) e extraída de acordo com as condições listadas nas Tabelas nas 9+10.

[00385] Após passagem através da autoclave, o gás de extração (CO₂ carregado com as substâncias extraídas é transferido para o separador, onde uma porção das substâncias extraídas é separada do gás de extração. O gás de extração é então liquefeito novamente e transferido para um recipiente de reservatório. O recipiente de reservatório contém as quantidades de água listadas nas Tabelas 9+10 como um abadsorvente. Após absorção do etanol que entrou pela água no recipiente de reservatório, o CO₂ é alimentado ao processo novamente e dessa forma utilizado em um procedimento circulador.

Tabela 9:

N.º do exemplo	Silica	Sila- no	Adição de água no mistura- dor	Temperatura de CO ₂ na en- trada da auto- clave	Pressão na entrada da autoclave	Tempos de extra- ção	Liberação das bombas de CO ₂ antes da autocla- ve	Quantidade de água no recipiente do reservatório no início da extração	Água ali- mentada a circulação de CO ₂
		phf	phf	°C	MPa	Min	Toneladas/h	kg	kg/h
18	U 7005	SI 69	8	100	7,0	60	4,5	150	20
					8,0	60	6		20
				108	9,0	30	6		20
					9,0	30	8,4		20
					10,0	30	8,4		20
					6,0	20	0		0
19	U 7005	SI 69	11	108	7,0	30	4,5	150	0
					10,0	30	6		0
					15,0	60	8,4		0
20	U 7005	Si 266	8	100	7,0	60	4,5	150	20
					8,0	60	6		20
				108	9,0	30	6		20
					9,0	30	8,4		20
					10,0	30	8,4		20
					6,0	20	8,4		0

Tabela 9: -continuação-

N.º do exemplo	Silica	Sila- no	Adição de água no mistura- dor	Temperatura de CO ₂ na en- trada da auto- clave	Pressão na entrada da autoclave	Tempos de extra- ção	Liberação das bombas de CO ₂ antes da autocla- ve	Quantidade de água no recipiente do reservatório no início da extração	Água ali- mentada a circulação de CO ₂
		phf	phf	°C	MPa	Min	Toneladas/h	kg	kg/h
21	U 7005	Si 266	11	108	7,0	30	4,5	150	0
					10,0	30	6		0
					15,0	60	8,4		0
22	U 7000	SI 69	15	108	7,0	30	4,5	150	40
					8,0	30	4,5		40
					9,0	30	4,5		40
					10,0	30	4,5		40
					10,0	60	4,5		0

Tabela 10:

N.º do exemplo	Sílica	Sila- no	Adição de água no misturador	Temperatura do CO ₂ na en- trada da auto- clave	Pressão na entrada da autoclave	Tempos de extra- ção	Liberação das bombas de CO ₂ antes da autocla- ve	Quantidade de água no recipien- te do reservatório no início da ex- tração	Água ali- mentada a circulação de CO ₂
		phf	phf	° C	MPa	Min	Toneladas/h	kg	kg/h
23	U 7000	Si 69	11	108	7,0	30	4,5	150	0
					8,5	30	4,5		0
					10,0	30	4,5		0
					15,0	30	4,5		0
24	U 7000	Si 266	15	108	7,0	30	4,5	150	40
					8,0	30	4,5		40
					9,0	30	4,5		40
					10,0	30	4,5		40
					10,0	60	4,5		0
25	U 7000	Si 266	11	108	7,0	30	4,5	150	0
					8,5	30	4,5		0
					10,0	30	4,5		0
					15,0	30	4,5		0

[00386] Amostragem e análise das amostras acontece uma vez por tambor após enchimento com a carga modificada que foi preparada (Tabela 11).

Tabela 11:

		Água	Teor de Etanol
N.º do exemplo	Número da amostra	(Karl Fischer)	(HPLC)
		% em peso	% em peso
18	1	6,2	1,6
	2	7,5	1,5
	3	7,6	1,5
	4	7,5	1,3
	5	8,9	1,2
	6	9,0	1,2
19	1	6,5	1,7
	2	6,4	1,8
	3	8,7	1,6
	4	10,0	1,3
	5	11,2	1,3
	6	10,3	1,1
20	1	6,5	1,5
	2	7,6	1,4
	3	8,3	1,4
	4	10,2	1,2
	5	9,8	1,1
21	1	5,6	1,8
	2	7,9	1,5
	3	7,3	1,7
	4	8,8	1,6
	5	11,0	1,1

Tabela 11: -continuação-

		Água	Teor de Etanol
N.º do exemplo	Número da amostra	(Karl Fischer)	(HPLC)
		% em peso	% em peso
22	1	16,6	1,5
	2	16,6	1,3
	3	17,2	1,2
	4	15,3	1,1
	5	15,9	1,0
23	1	13,8	1,3
	2	14,4	1,4
	3	13,3	1,4
	4	13,2	1,4
	5	13,7	1,2
24	1	12,3	1,3
	2	12,8	1,5
	3	14,9	1,2
	4	14,6	1,1
	5	17,0	1,0
25	1	9,4	1,6
	2	9,4	1,4
	3	10,0	1,3
	4	10,6	1,4
	5	6,5	1,4

[00387] Se os resultados obtidos para o teor de etanol dos exemplos de comparação sem reciclagem de CO₂ (Tabela 1-2; Exemplo de comparação 3) forem comparados aqueles dos exemplos de acordo com a invenção nas Tabelas 9+10, será verificado que o mero uso de um adsorvente (água) é um processo surpreendentemente eficaz para obter a redução no teor de etanol na carga modificada no presente ca-

so. O uso de um adsorvente tem o efeito de um aperfeiçoamento (redução na quantidade residual de etanol na carga modificada) comparado aos exemplos de comparação 10-17, embora o CO₂ usado para a extração e utilizado no processo circulador seja também utilizado na circulação e não seja coletado separadamente, como nos exemplos de comparação sem reciclagem de CO₂.

[00388] Se os resultados obtidos para o teor de etanol nos Exemplos de comparação 10 e 11 ou 12-17 (processos circuladores onde se CO₂ é transportado através do leito fixo de carga) forem comparados aqueles dos Exemplos 18-25 de acordo com a invenção, um aperfeiçoamento

[00389] devido ao teor baixo de etanol de carga modificada ou

[00390] devido aos tempos relativos de extração das cargas mais curtos a serem modificados pela utilização do processo de acordo com a invenção torna-se claro.

[00391] Processos analíticos para caracterização de cargas modificadas com silano:

[00392] O teor de água das amostras é determinado como se segue:

[00393] 10 g de sílica silanizada são triturados com um moinho por 15 segundos e o teor de água é então determinado de acordo com as normas conhecidas de um versado na técnica usando o Titulador Karl Fischer (Metrohm, 720 KFS Titrino) e as substâncias químicas de titulação Karl-Fischer obtidas na Merck, nº 1.09241, nº 1.09243 e nº 1.06664 (diidrato tartarato de dissódio).

[00394] O álcool residual (etanol) na carga é determinado como se segue, de acordo com as instruções de trabalho descritas por Hunsche e outros, em Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 51, (1998) 525.

[00395] Na ampola de vidro, que é provida com uma tampa hermética após enchimento, 10 mL de éter dietileno glicol monobutila (DEGM-

BE) e 0,3 ml 0,5 mol/l H_2SO_4 são adicionados a 1 g da carga, de acordo com a invenção. A mistura é combinada completamente na ampola de vidro por 20 minutos a 60°C em um banho de água. 10 mL de decano são então adicionados à mistura, que é controlada em temperatura branda a 25°C. Quantidades apropriadas são então removidas da fase orgânica completamente misturada por análise HPLC (aparelho HPLC com um Autoamostrador Jasco 851-AS, bomba Jasco PU 980, detetor RI 7515A; coluna de TiO_2 , 250 x 4,5 mm, 5 μm , YMC; Fase móvel: DEGM-BE com cicloexano; temperatura 25°C) para etanol.

Legenda dos desenhos

- 1- Carga e silanos já misturados fisicamente
- 2 - Gás comprimido
- 3 - Condensador
- 4 - Abadsorvente
- 5 - Autoclave
- 6 - Lavadoura
- 7 - Gás comprimido
- 8 - Aditivos
- 9 - Substâncias removidas + abadsorventes
- 10 - Tanque reservatório para líquido ou gás comprimido
- 11 - Trocador de calor
- 12 - Bomba de alta pressão
- 13 - Carga
- 14 - Tanque reservatório para líquido ou gás comprimido com substância abadsorvente
- 15 - Aditivos e Silanos
- 16 - Recipiente de pressão com inserção (capa)
- 17 - Recipiente com abadsorvente
- 18 - Coluna
- 19 - Bomba de medição

- 20 - Coluna (lavadora)
- 21 - Lavadora do recipiente com abadsorvente
- 22 - Coluna com abadsorvente
- 23 - Reservatório para líquido ou gás comprimido
- 24 - Separador
- 25 - Entrada da carga
- 26 - Autoclave com revestimento hermético a gás, base e jaqueta
- 27 - Direção de fluxo de gás comprimido
- 28 - Entrada de gás disposta centralmente para gás comprimido
- 29 - Entrada do gás
- 30 - Saída do produto
- 31 - Saída de gás
- 32 - Saída de gás (várias)

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, caracterizado pelo fato de que:

pelo menos um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura é empregado como um agente de extração, e

o gás comprimido é conduzido na direção radial direto para a carga em um recipiente de pressão, e

as substâncias extraídas da carga modificada com silano são removidas do gás comprimido com um adsorvente apropriado, sendo que água é empregada como adsorvente apropriado.

2. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é empregado como gás comprimido: dióxido de carbono, hélio, nitrogênio, monóxido de dinitrogênio, hexafluoreto de enxofre, alcanos gasosos apresentando de 1 a 5 átomos de carbono, alcenos gasosos apresentando de 2 a 4 átomos de carbono, alcinas gasosas, dienos gasosos, fluoridrocarbonetos gasosos e cloro e/ou fluorcloridrocarbonetos, ou substitutos do mesmo, ou amônia, ou então misturas dos gases mencionados.

3. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão está entre 0,1 e 30 MPa.

4. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a extração é realizada a uma temperatura entre 0 e 200 °C.

5. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão é mantida constante em vários níveis de pressão por períodos de até 720 min durante a extração, e durante esse período a carga é imersa no gás comprimido e flui através do mesmo.

6. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a extração de substâncias é realizada sob condições uniformes.

7. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga óxida ou silicática modificada com silano é colocada em contato com aditivos extras durante a reação no gás comprimido.

8. Processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que são empregados como aditivos: amônia, água, dióxido de enxofre, poliéteres de cadeia curta ou cadeia longa, ou aminas de cadeia longa, agentes de formação de emulsão, ou então óleos de silicone de cadeia curta ou cadeia longa.

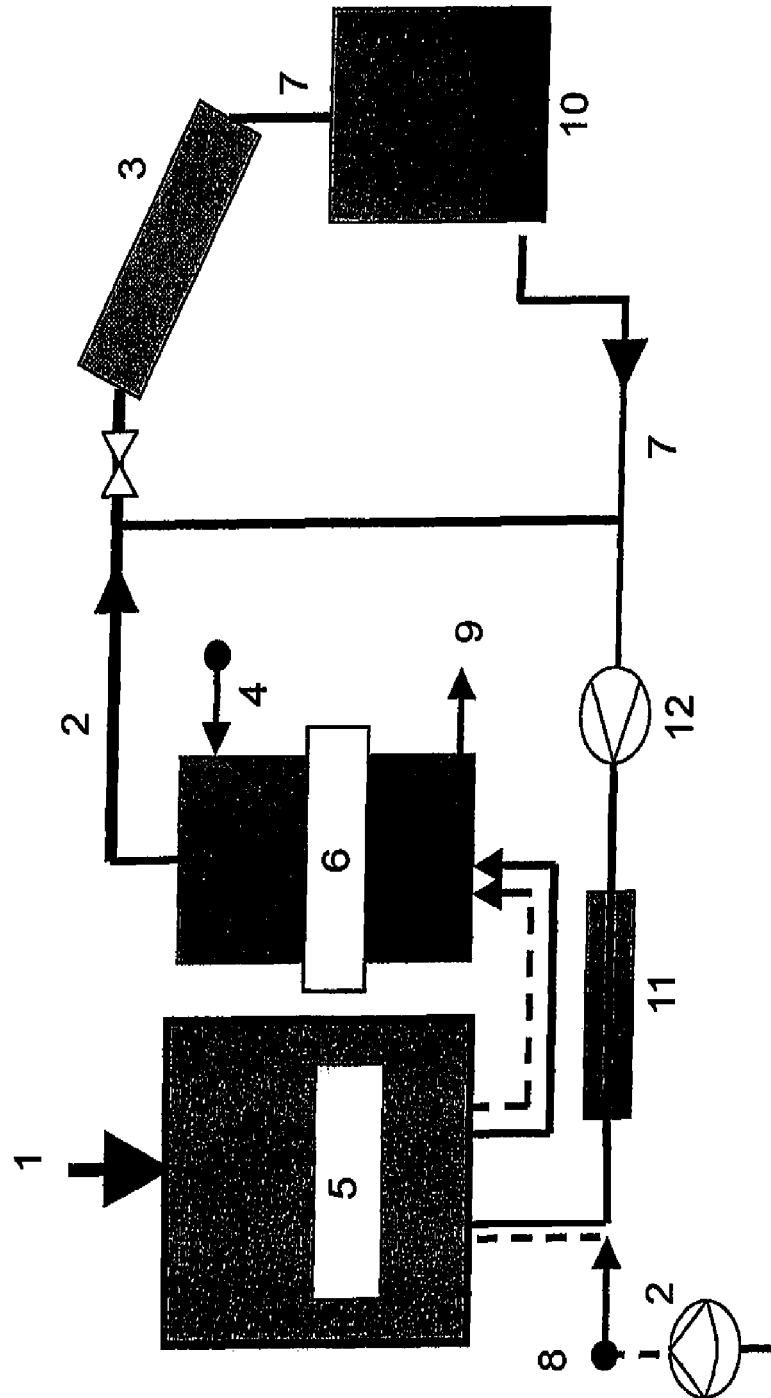


Fig.1

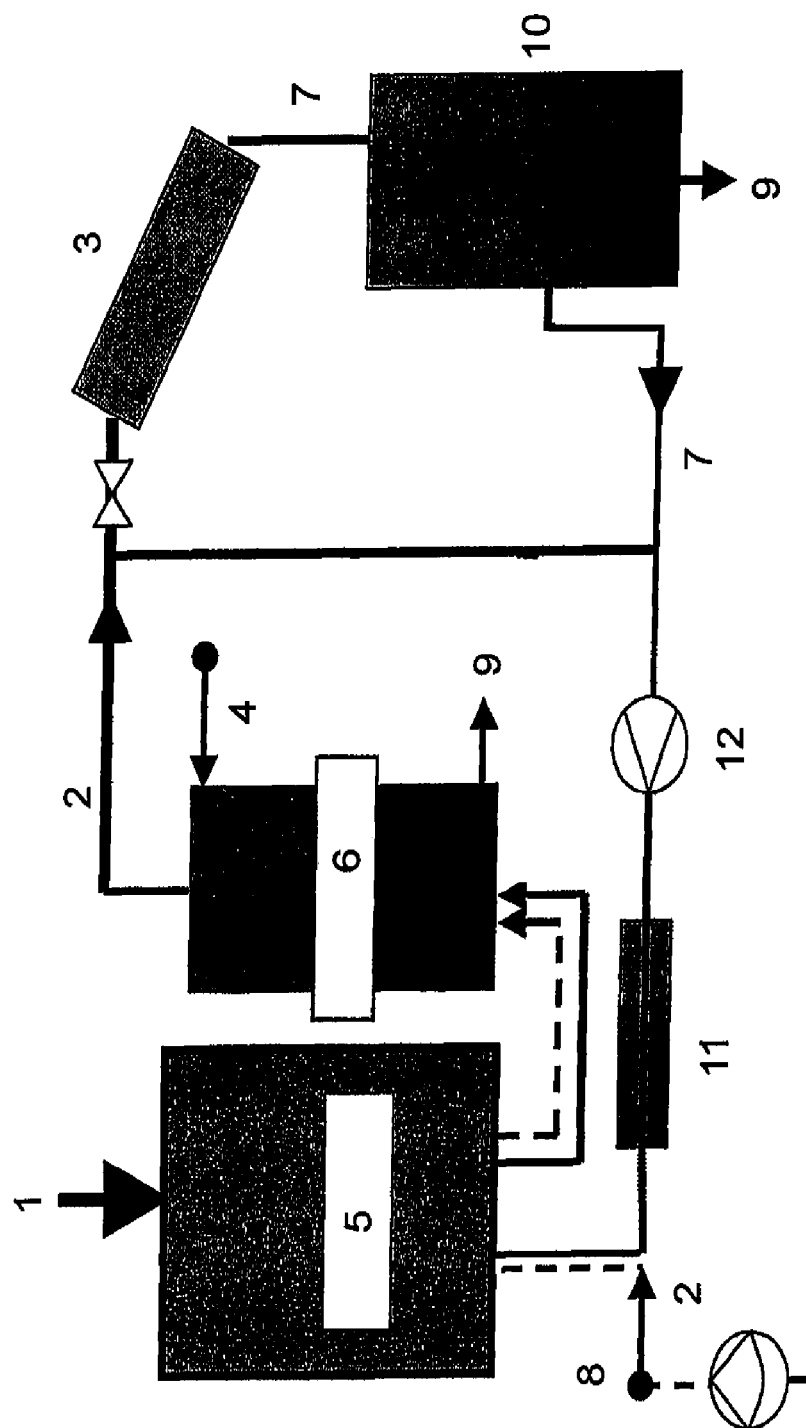


Fig.2

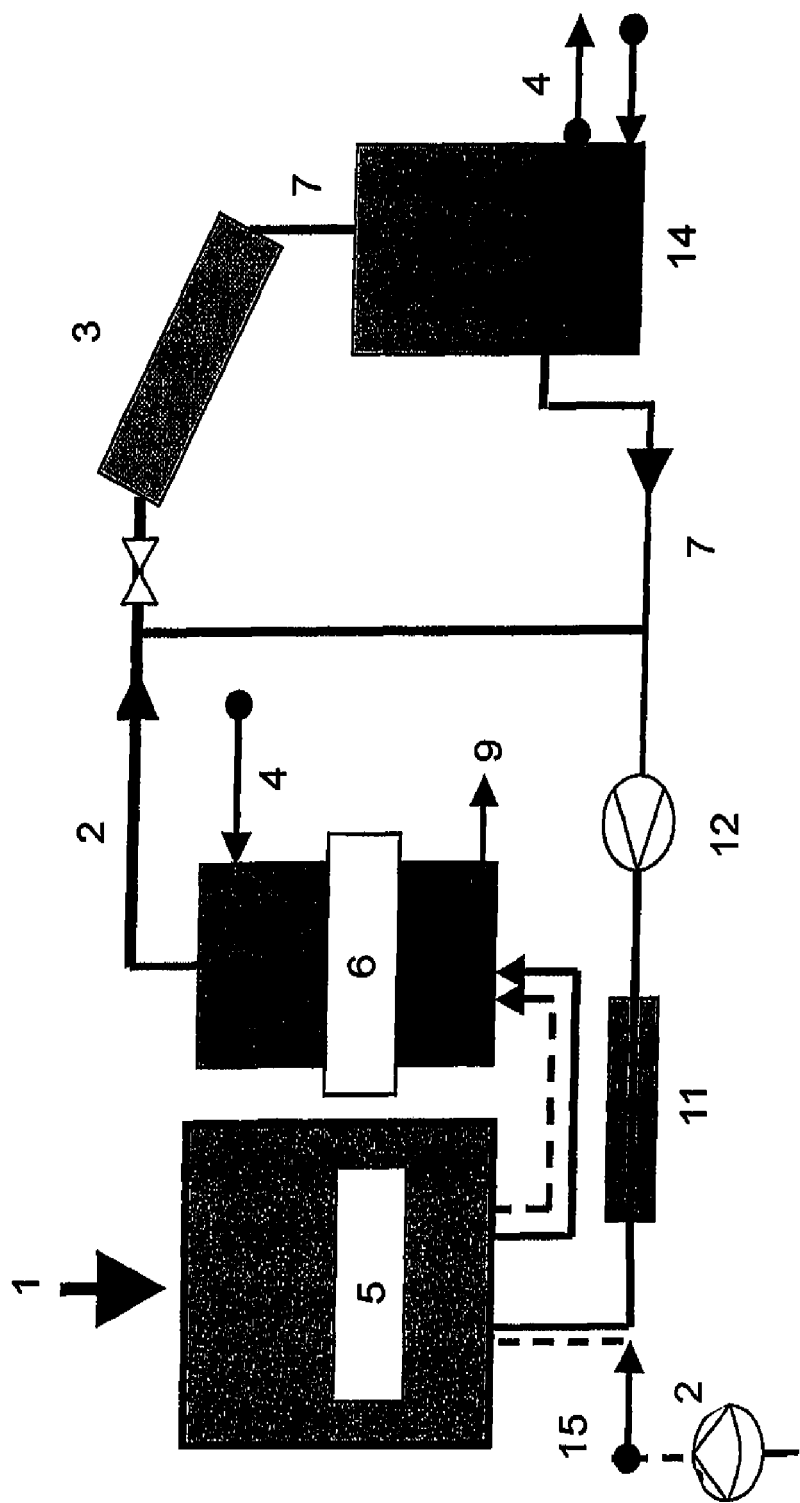


Fig.3

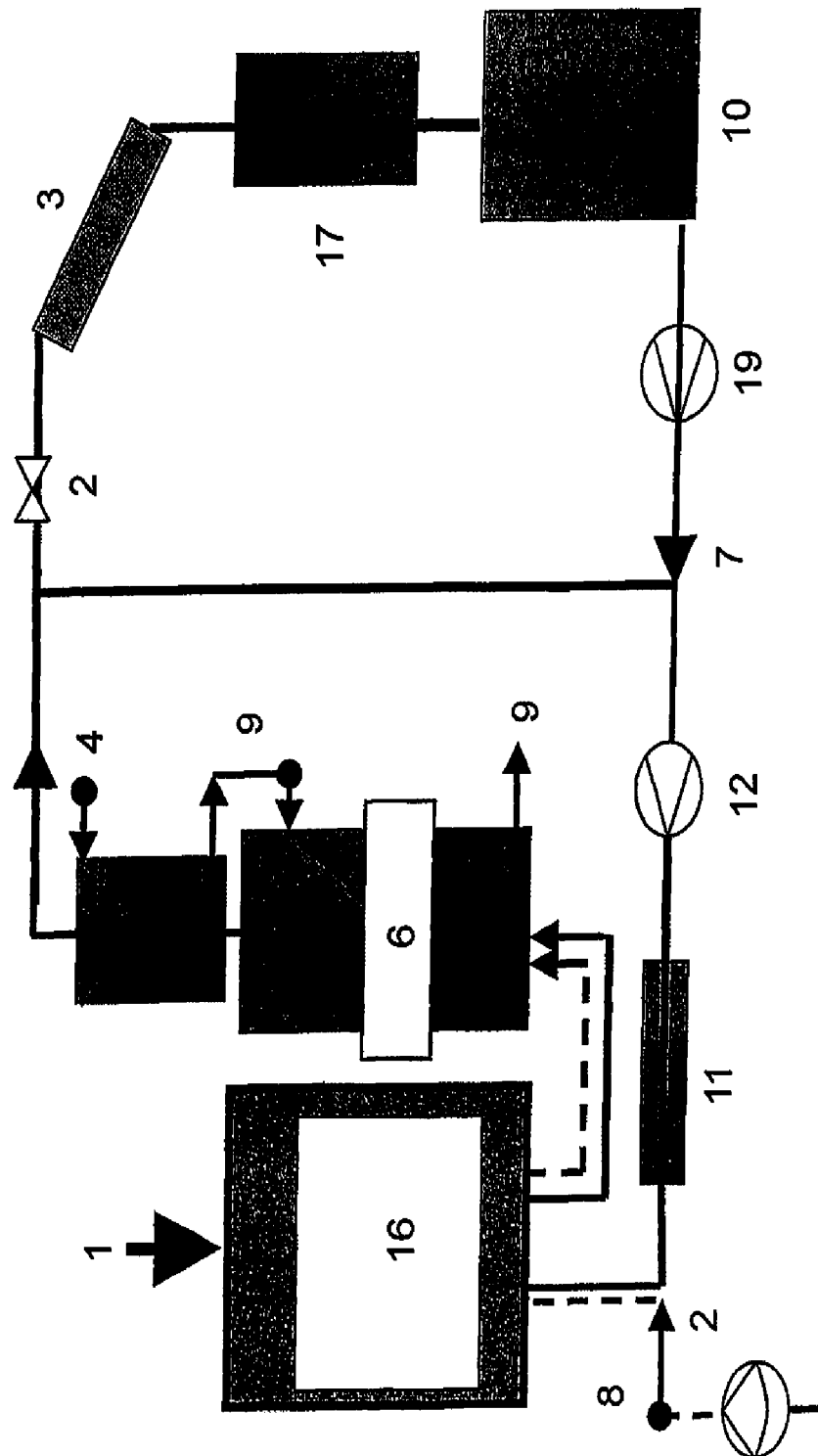


Fig.4

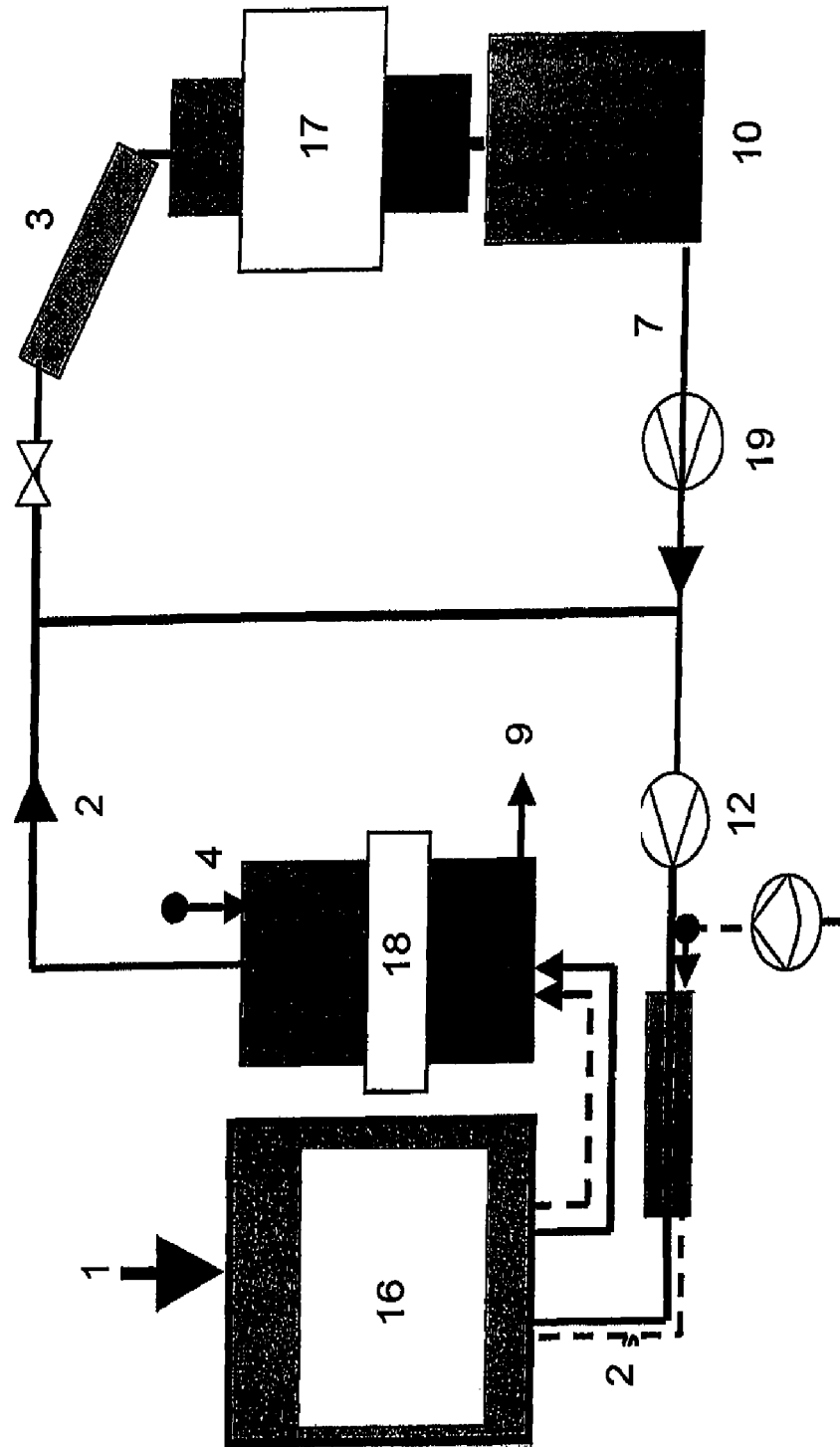


Fig.5

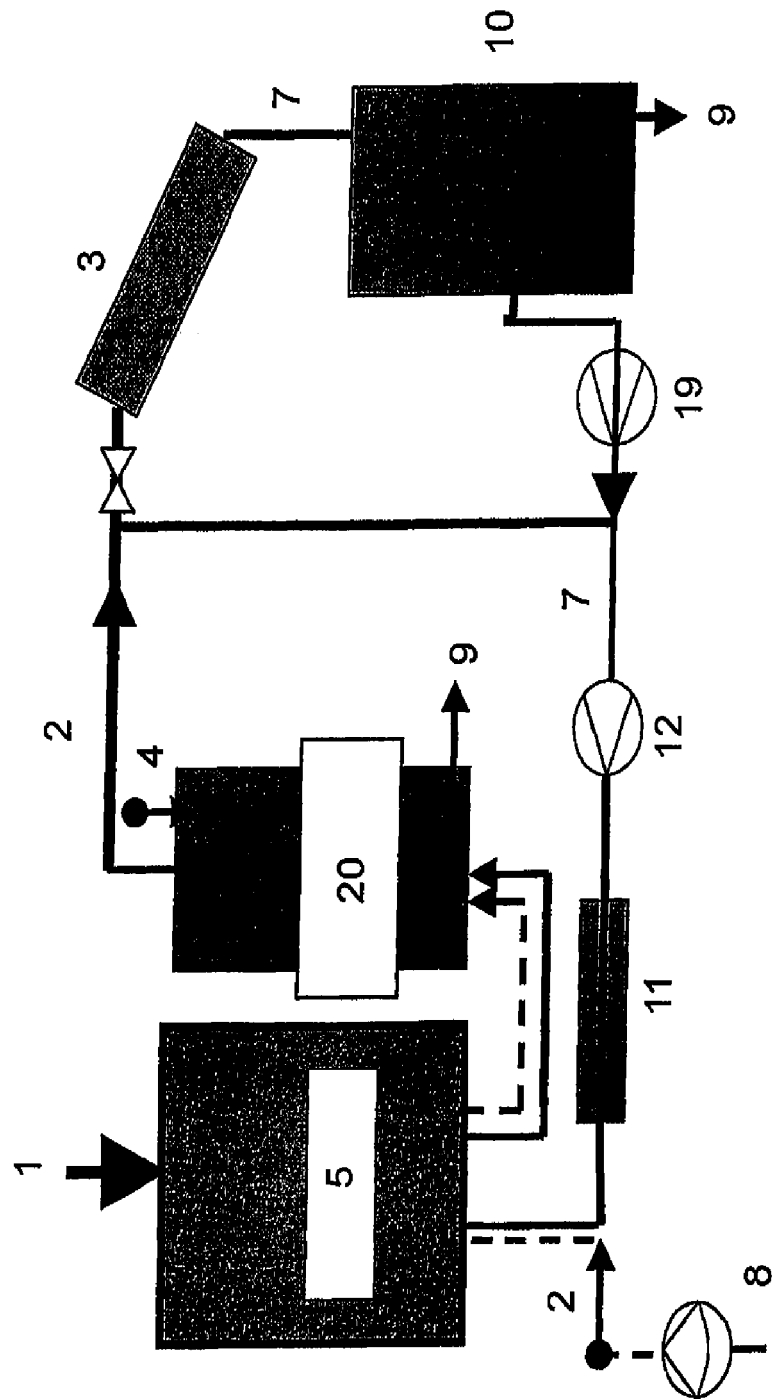


Fig.6

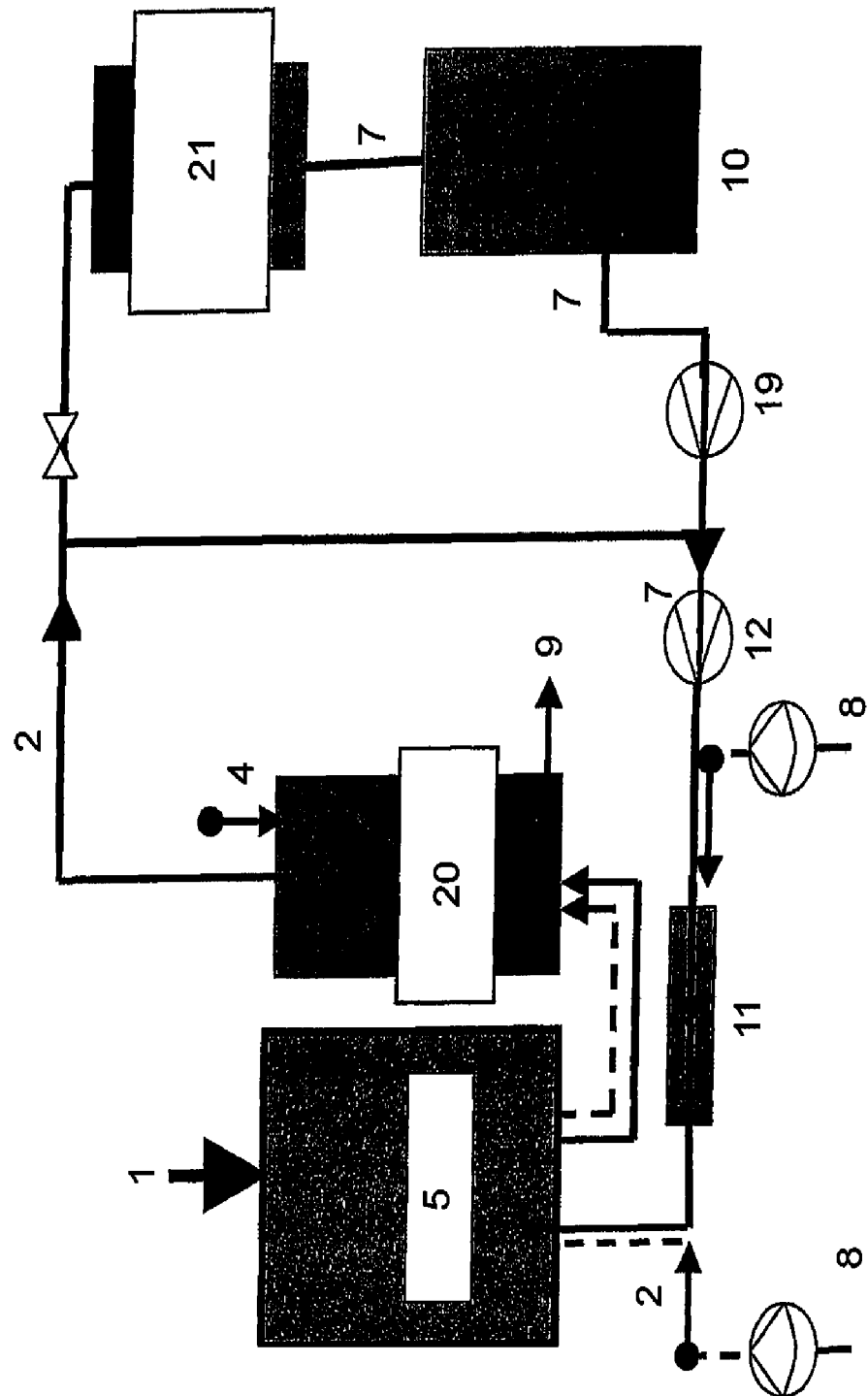


Fig.7

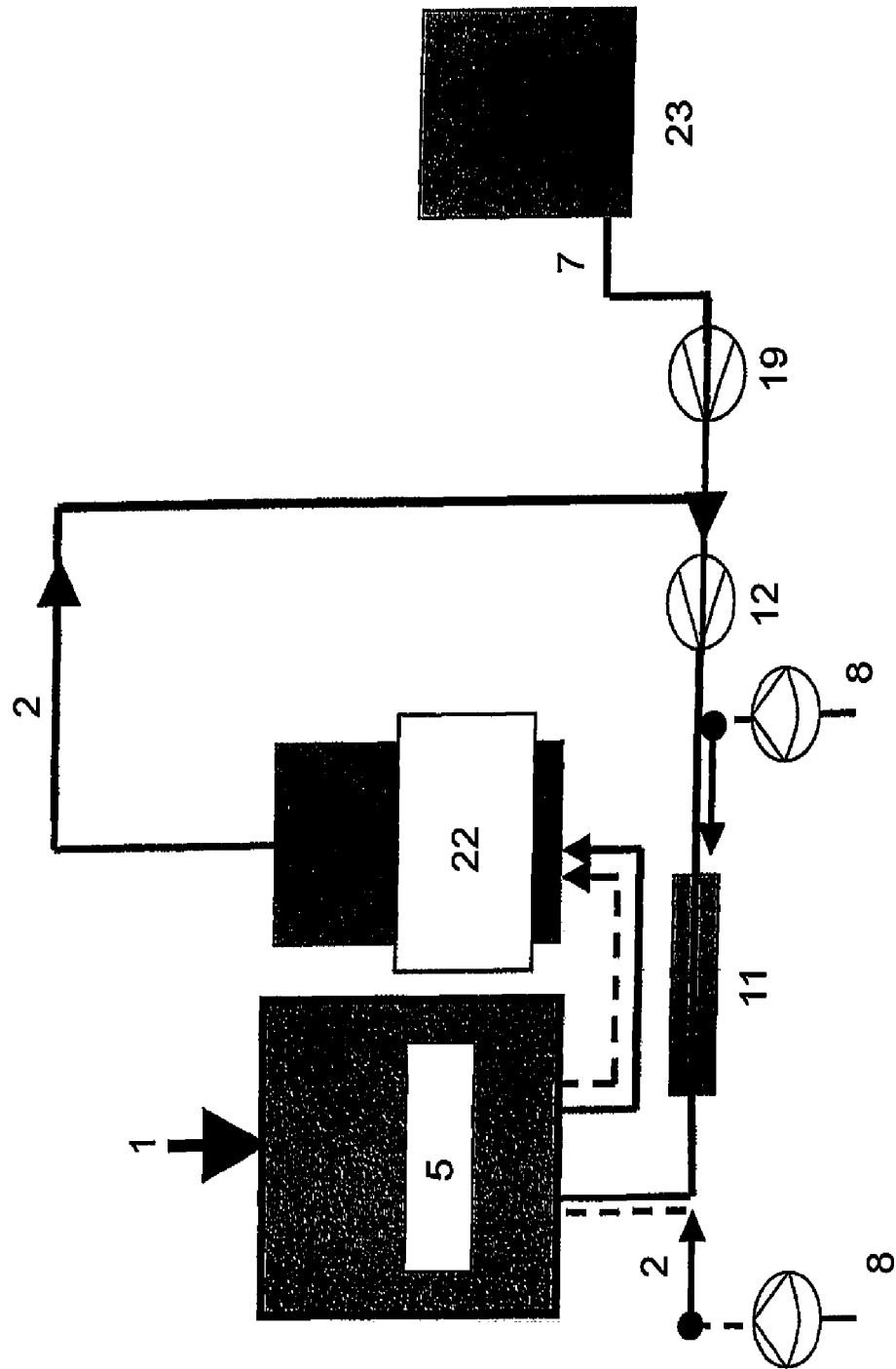


Fig.8

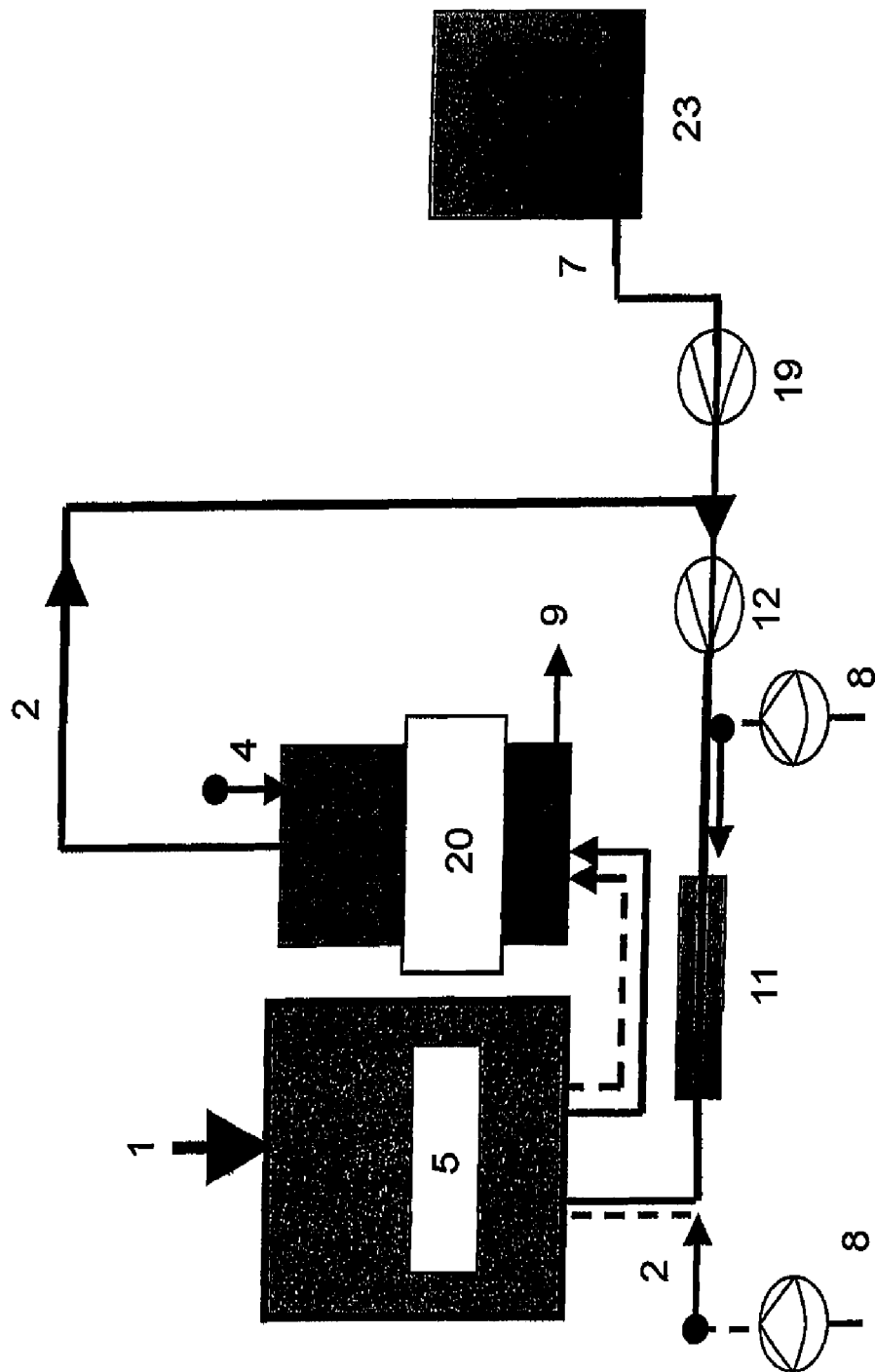


Fig.9

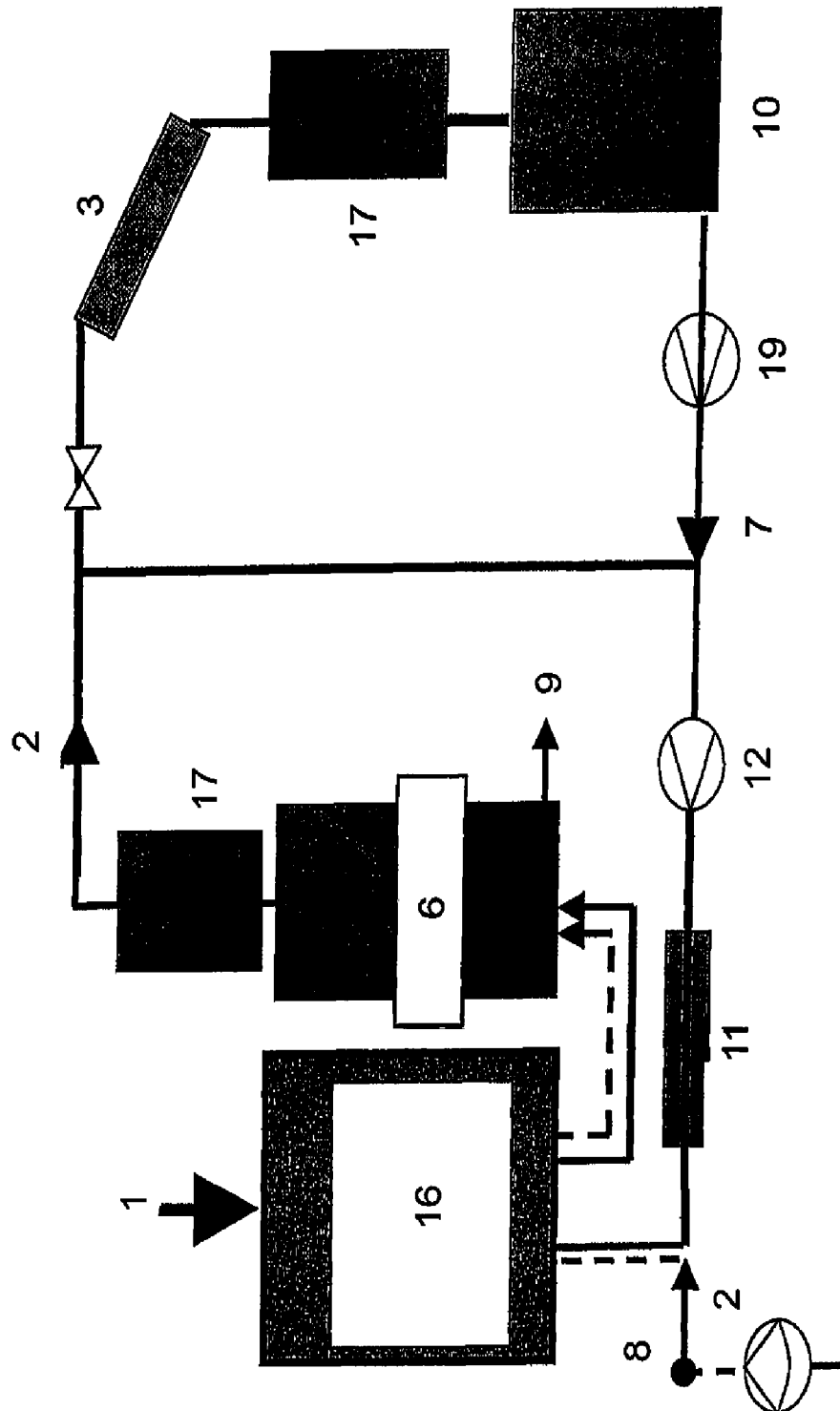


Fig.10

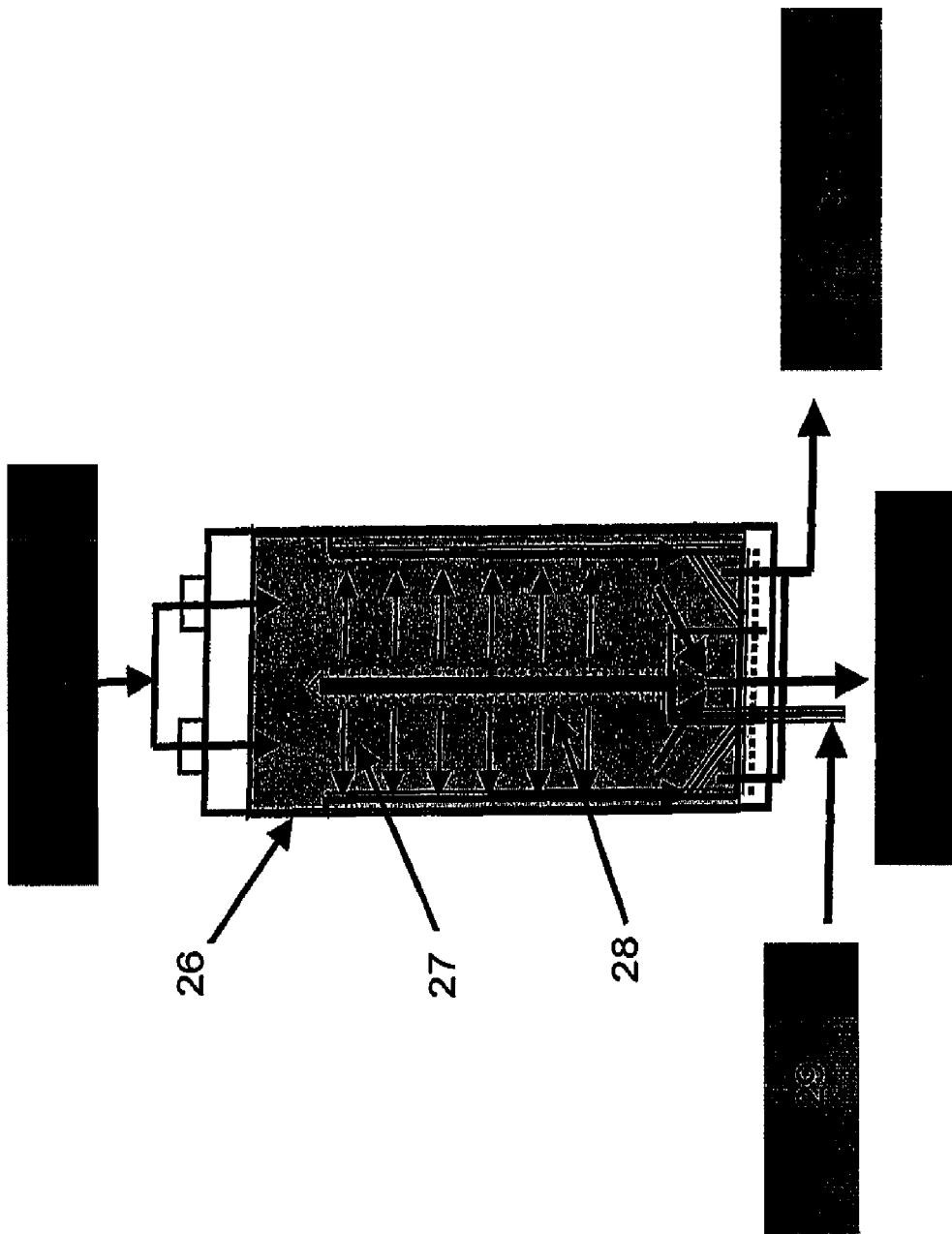


Fig.12

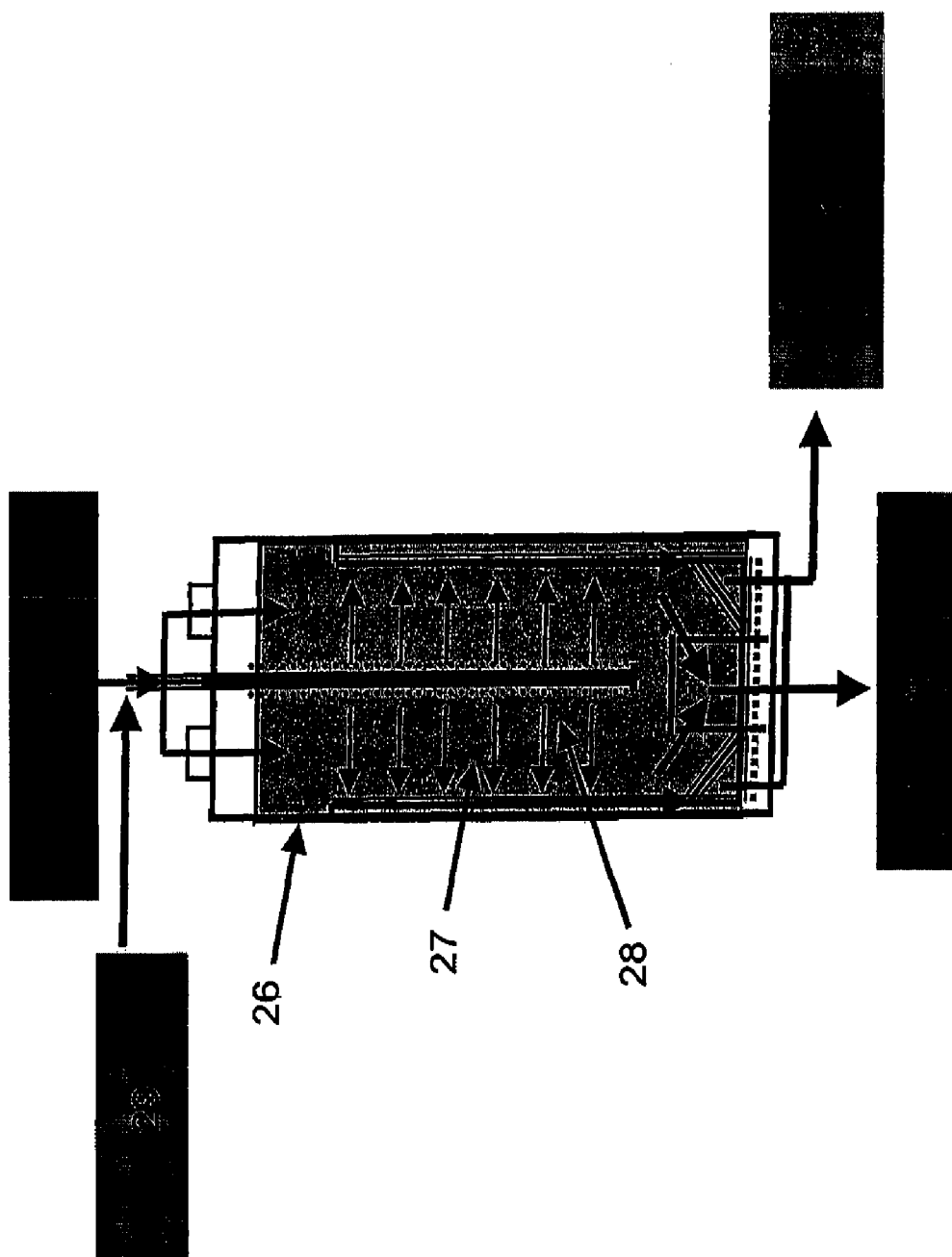


Fig.13

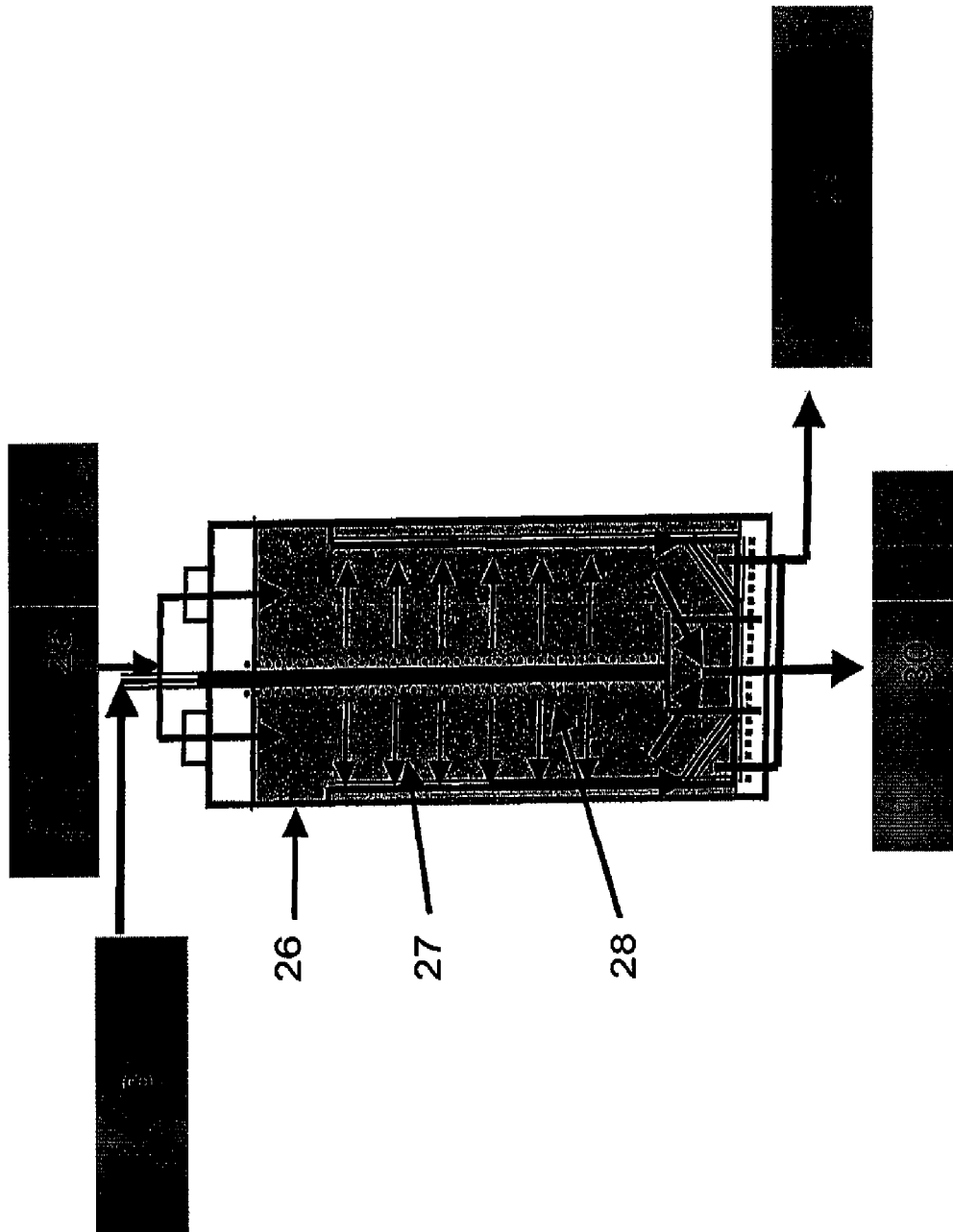


Fig.14

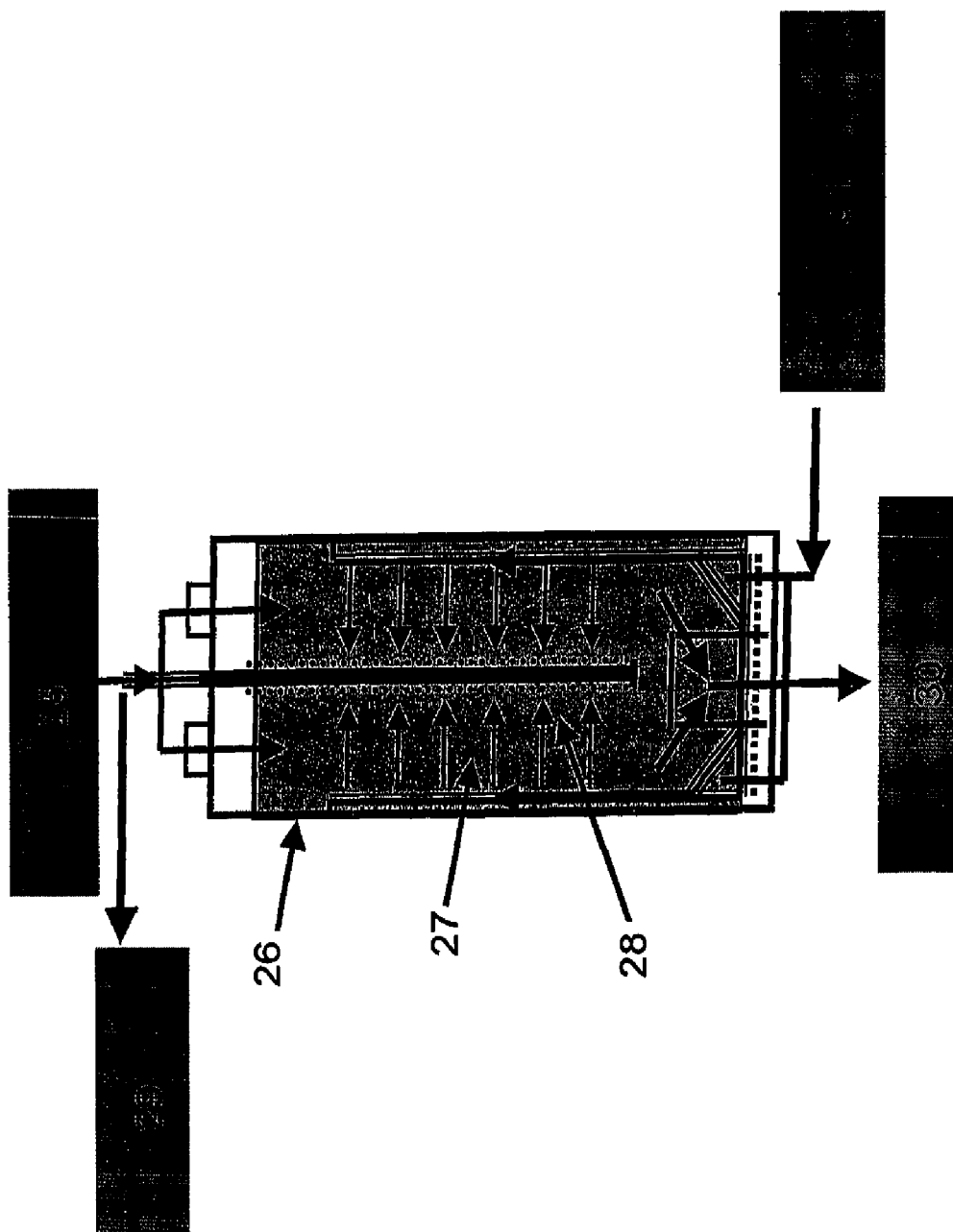


Fig.15

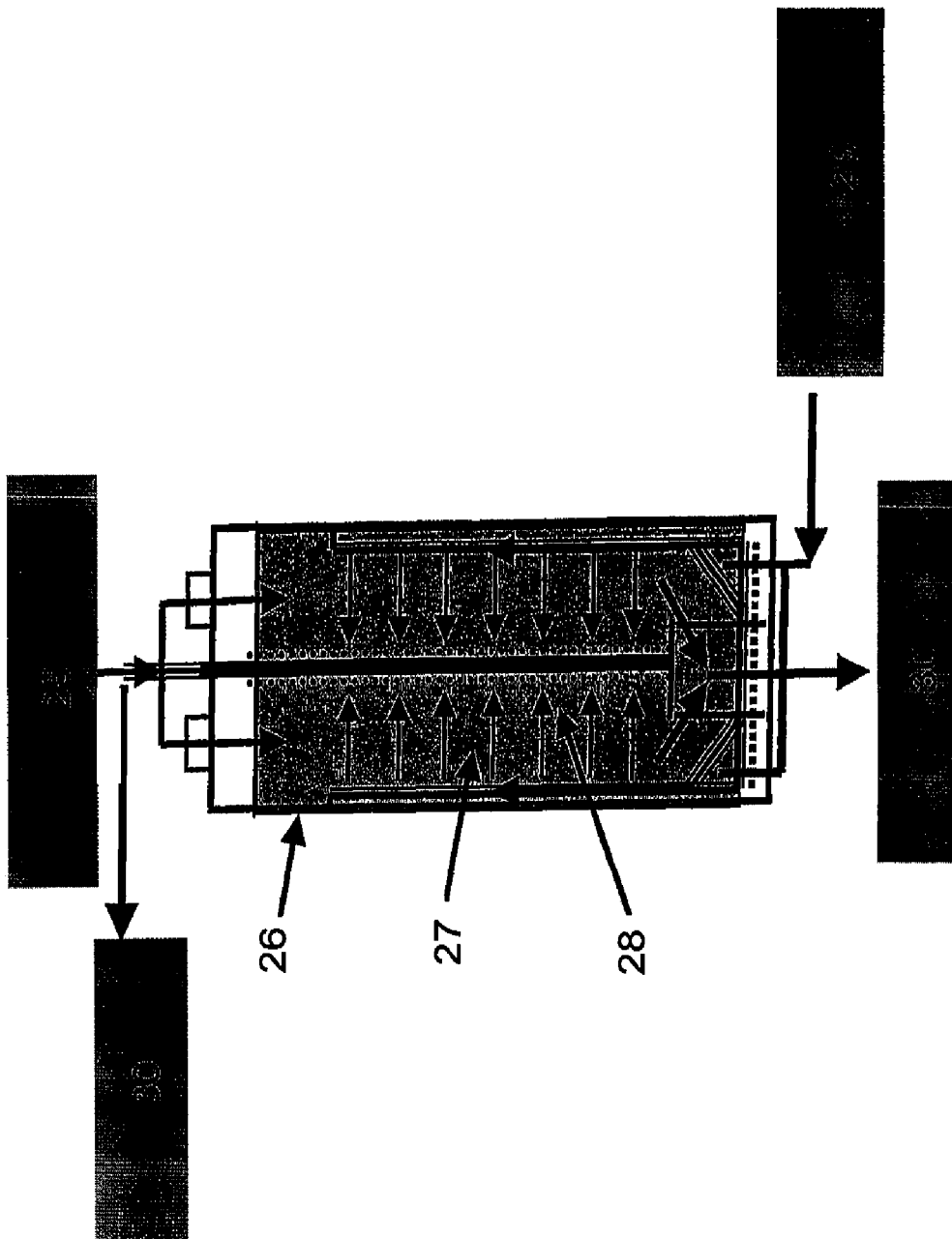


Fig.16

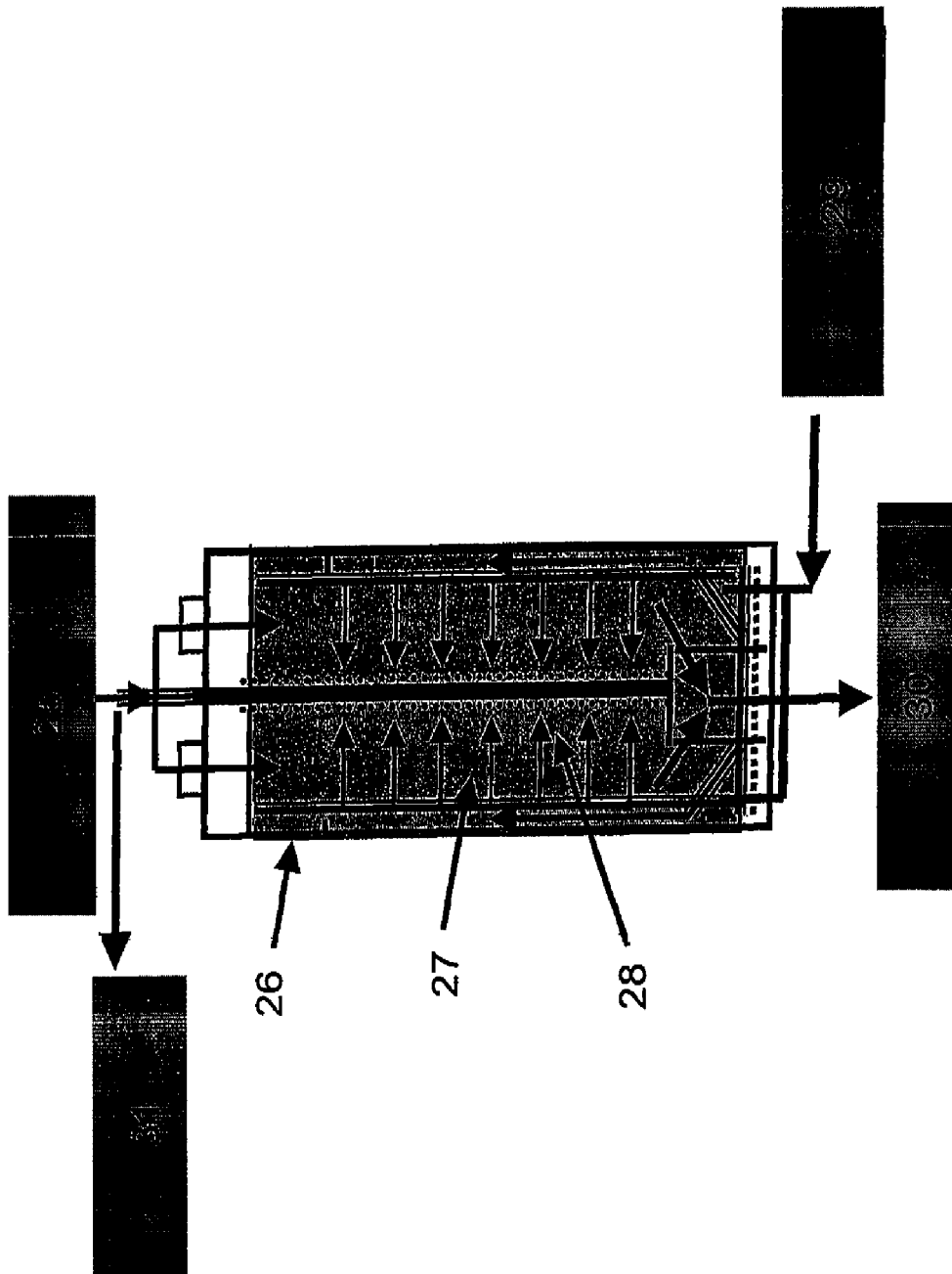


Fig.17

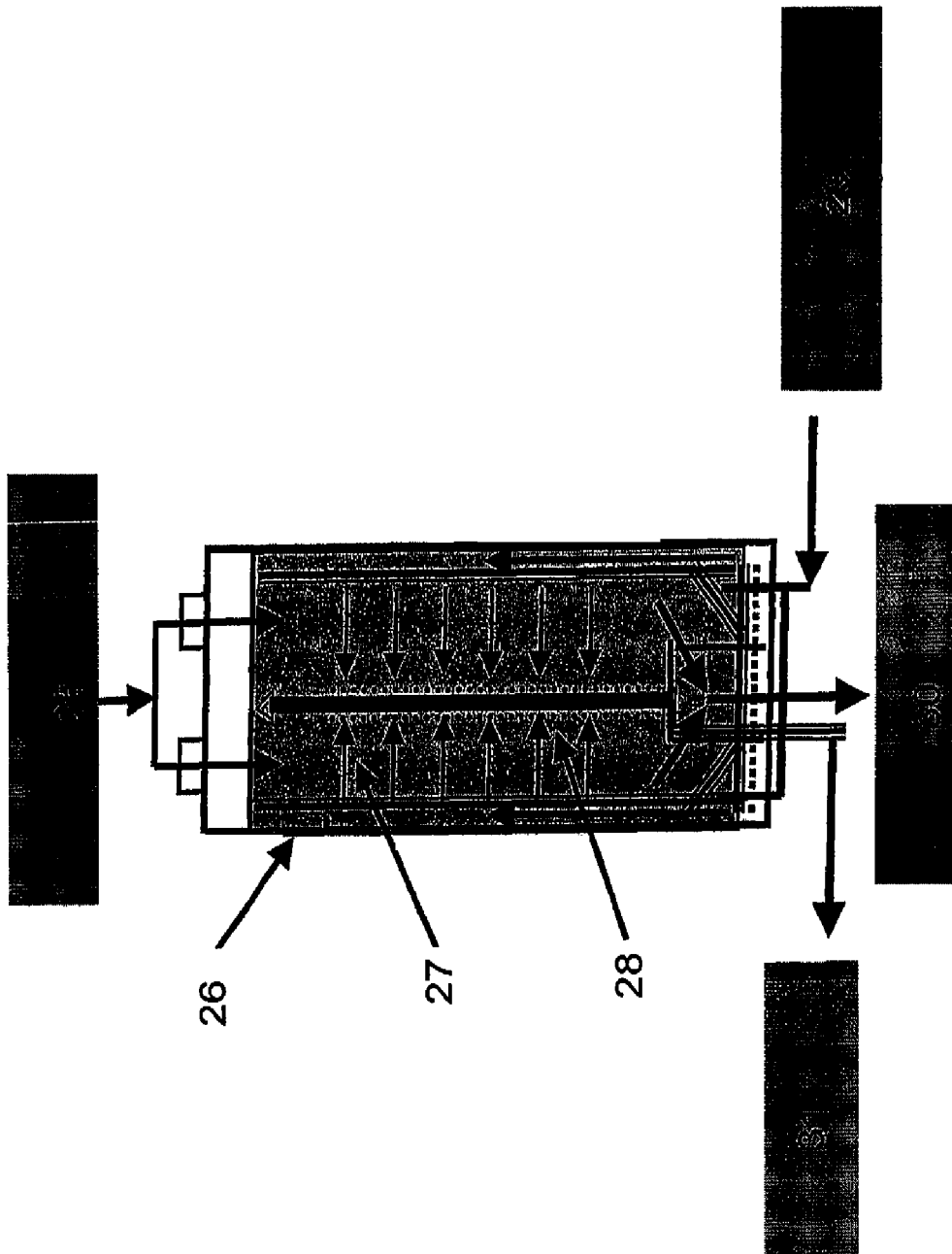


Fig.18

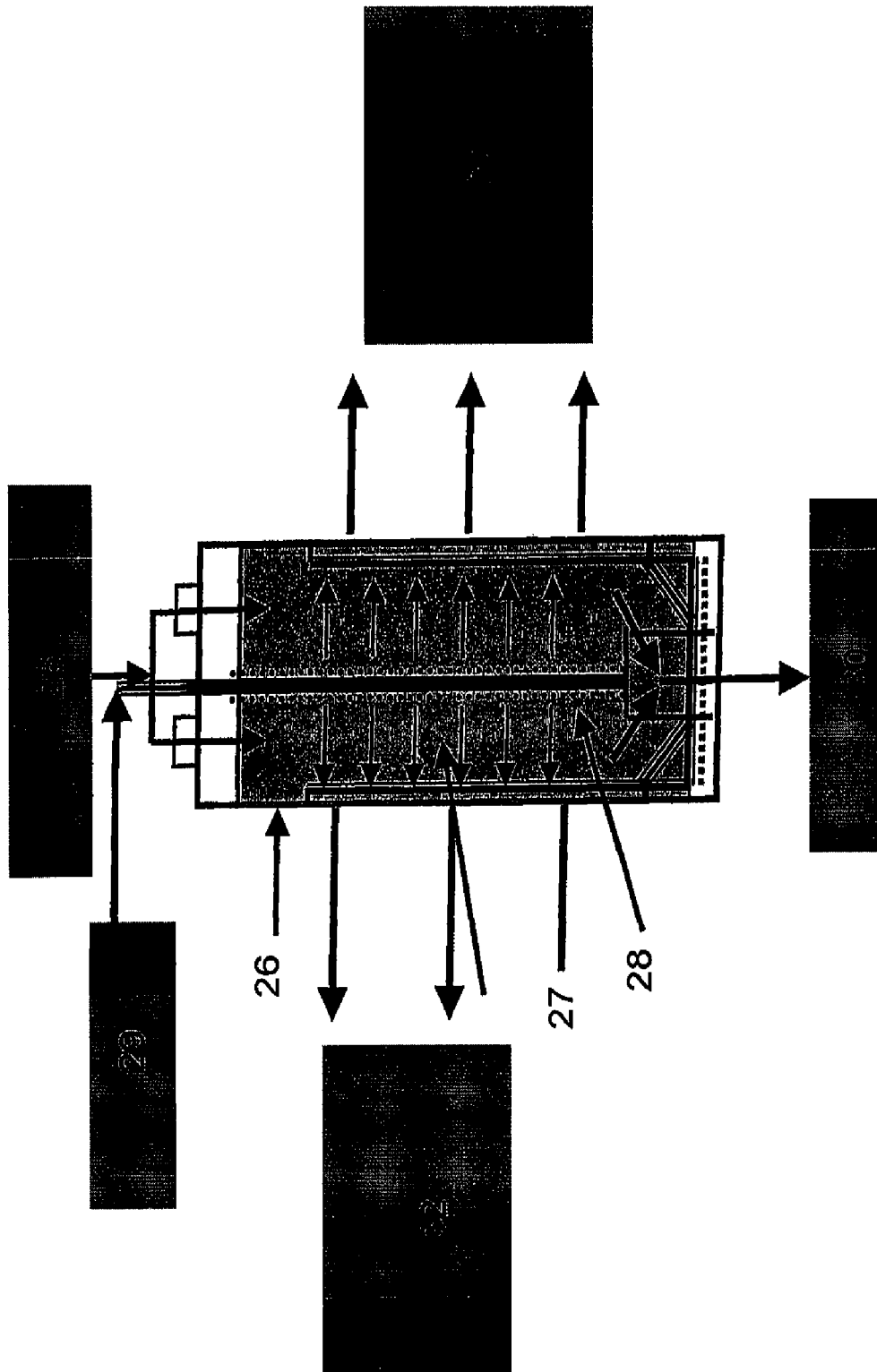


Fig.19

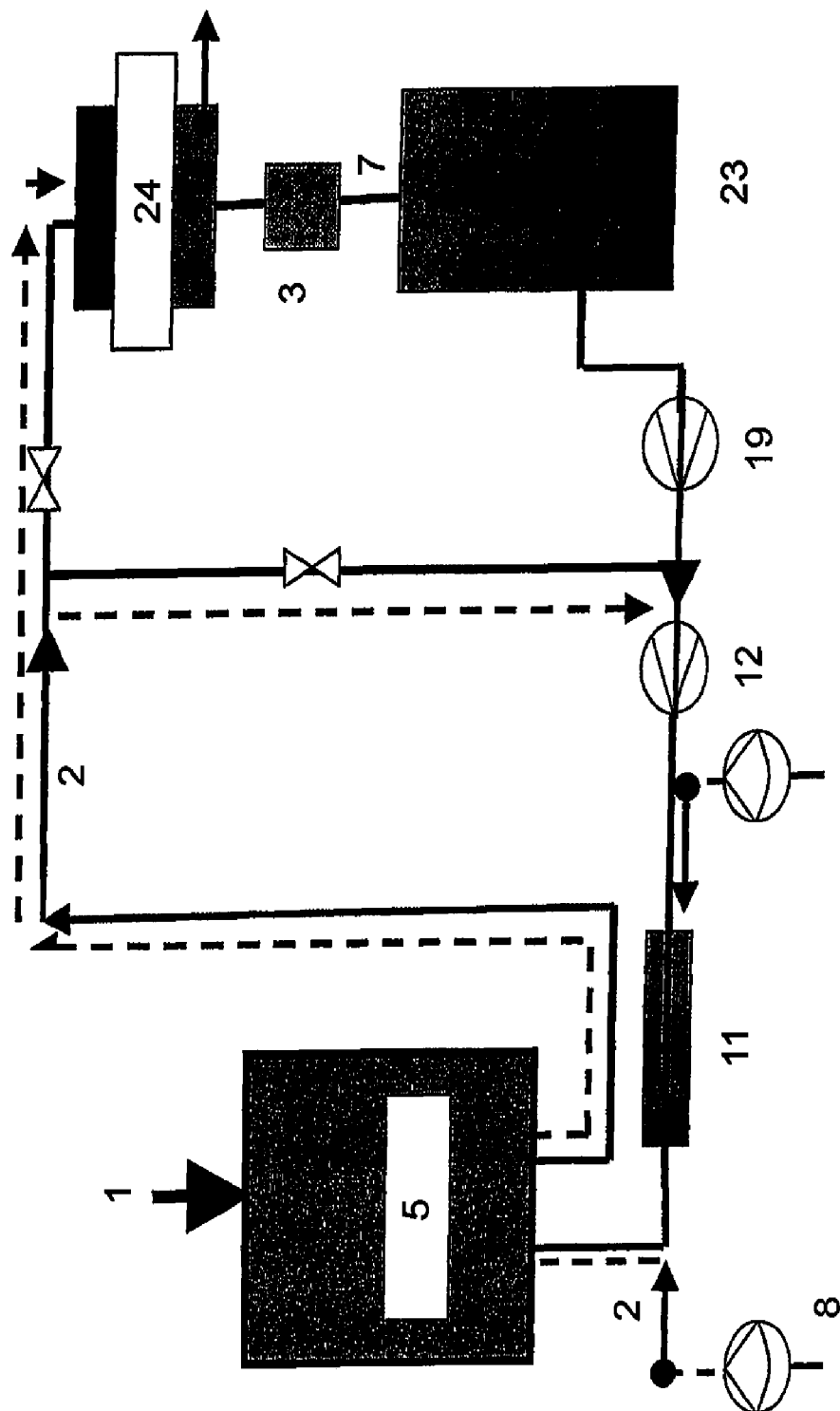


Fig.20

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DE PELO MENOS UMA CARGA ÓXIDA OU SILICÁTICA MODIFICADA COM SILANO"**.

A presente invenção se refere a um processo para extração de substâncias de pelo menos uma carga óxida ou silicática modificada com silano, no qual:

pelo menos um gás comprimido por meio de pressão e/ou temperatura é empregado como um agente de extração, e

o gás comprimido é conduzido na direção radial direto para a carga em um recipiente de pressão, e

as substâncias extraídas da carga modificada com silano são removidas do gás comprimido com um adsorvente apropriado, sendo que água é empregada como adsorvente apropriado.