



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0708156-1 A2**

(22) Data de Depósito: 16/02/2007
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 7/18
C08K 5/00
C08K 5/548
C08K 5/549

(54) Título: **PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE SILANOS ORGANO FUNCIONAIS**

(30) Prioridade Unionista: 21/02/2006 US 11/358.818

(73) Titular(es): Momentive Performance Materials INC.

(72) Inventor(es): Antonio Chaves, Eric R. Pohl, Lesley Hwang, Linda Vecere

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007004293 de 16/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/098120 de 30/08/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE SILANOS ORGANO FUNCIONAIS É provido um processo para preparação de silanos organo funcionais, inclusive dedímeros e oligômeros, nos quais silanos individuais possuem ambas, funcionalidade mercaptan livre e bloqueada ou particulares misturas dos silano organo funcionais possuem ambas, funcionalidade mercaptan livre e bloqueada. Os silanos organo funcionais e misturas de silanos são úteis, inter alia, como agentes de acoplamento para composições elastoméricas, por exemplo, formulações de borracha empregadas na fabricação de pneus, onde eles exibem um desejável balanço de baixa queima e boas propriedades de performance.

"PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE SILANOS ORGANO FUNCIONAIS"

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para fabricação de silanos organo funcionais e misturas de silanos organo funciuonais possuindo funcionalidades mercaptan e mercaptan bloqueada.

Descrição da Técnica Relacionada

Derivados glicol de organo silanos são conhecidos na técnica. Entretanto, estes derivados silano sofrem de uma tendência para renderem estruturas ligadas com pontes em favor de exclusiva ou principalmente estruturas cíclicas, conduzindo a altas viscosidades e gelificação, que limitam sua utilidade em fabricação de elastômero.

Derivados monol baseados em poliéter de enxofre silanos também são conhecidos. Seu uso sofre de perigos associados com uso de éteres, que têm uma tendência a formarem espontaneamente peróxidos assim apresentando um substancial risco de inflamabilidade, assim como a possibilidade de interferência com a utilidade dos silanos como agentes de acoplamento em elastômeros.

Mercapto silanos bloqueados, tais como silanos de funcionalidade tiocarboxilato, são descritos, por exemplo, nas patentes US 6 127 468, 6 414 061 e 6 528 673. Uma apresentação sobre o objeto de mercapto silanos bloqueados também foi dada no 2002 International Tire Exposition and Conference (ITEC) em Akron, Ohio. Os mercapto silanos bloqueados destas patentes possuem grupos hidrolisáveis que são derivados de álcoois monofuncionais simples. Quando empregados como agentes de acoplamento para composições de borracha usadas na fabricação de pneus, os silanos de funcionalidade tiocarboxilato de patentes US 6 127 468, 6 414 061 e 6 528 673 permite pneus serem fabricados com menos etapas. Entretanto, durante a operação de composição de borracha, estes mercapto silanos bloqueados geram emissões de composto orgânico volátil (VOC).

Este conceito com relação a emissões de VOC, que representa um crescente problema ambiental no uso de agentes de acoplamento silano é endereçado, pelos silanos oligoméricos e diméricos descritos no pedido de patente US publicado 2005/0245753 e pedido de patente US 11/104 103 depositado em 12 de abril de 2005 e 11/208 367 depositado em 19 de agosto de 2005. Uma outra abordagem para a questão de emissões de VOC é o uso de silanos derivados de álcool monofuncional de alto ponto de ebulição como mostrado na patente US 6 849 754.

Em adição à necessidade de reduzir VOC's durante a preparação de elastômeros enchidos inorgânicos, há também uma necessidade de aperfeiçoamento de eficiência de acoplamento entre o material de enchimento inorgânico e polímero orgânico enquanto mantendo a capacidade de processamento das composições elastoméricas. Melhor acoplamento aperfeiçoa a performance de artigos curados, tais como pneus, através de redução de

resistência de rolamento, desenvolvimento de calor e desgaste. A patente US 6 635 700 descreve o uso de uma mistura de mercapto silanos livres e bloqueados para obtenção de melhor acoplamento. Entretanto, estas misturas emitem VOCs com uso. O nível de mercapto silano nestas misturas é limitado porque este aditivo reduz o tempo de queima do elastô-
 5 mero enchido não-curado. Em uma tentativa para aumentar o tempo de queima de elastô-
 meros enchidos não-curados contendo mercapto silanos, o pedido de patente US publicado 2004/0014840 mostra o uso de aceleradores dissulfeto de tiuram em combinação com orga-
 no silano funcionalizado.

Resumo da Invenção

10 A presente invenção provê um processo para fabricação de uma composição silano
 de funcionalidade organo possuindo funcionalidade mercaptan e funcionalidade mercaptan
 bloqueada que compreende:

a) reação de pelo menos um reagente silano possuindo funcionalidade mercaptan
 ou funcionalidade mercaptan bloqueada e ainda possuindo pelo menos um grupo transeste-
 15 rificável com pelo menos um composto contendo poliidroxi sob condições de transesterifica-
 ção para prover a dita composição silano organo funcional; e, opcionalmente,

b) tratamento de parte ou toda composição silano organo funcional resultante de e-
 tapa (a) para converter parte da funcionalidade mercaptan bloqueada, se ali presente, em
 funcionalidade mercaptan, ou para converter parte da funcionalidade mercaptan, se ali pre-
 20 sente, em funcionalidade mercaptan bloqueada,

a composição silano organo funcional resultante de etapa (a) e/ou etapa (b) con-
 tendo pelo menos um silano organo funcional selecionado do grupo consistindo em:

(i) mercapto silano possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila e/ou um
 grupo dialcoxi silila cíclico,

25 (ii) mercapto silano bloqueado possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila
 e/ou um grupo dialcoxi silila cíclico,

(iii) dímero mercapto silano onde os átomos de silício das unidades mercapto silano
 estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada uni-
 dade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo
 30 dialcoxi silila cíclico,

(iv) dímero mercapto silano bloqueado no qual os átomos de silício das unidades
 mercapto silano bloqueadas estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de
 formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo
 hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,

35 (v) dímero silano possuindo uma unidade mercapto silano o átomo de silício da qual
 está ligado ao átomo de silício de uma unidade mercapto silano bloqueada através de um
 grupo dialcoxi de formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo

menos um grupo hidroxil alcoxil silil ou um grupo dialcoxil silil cíclico,

(vi) oligômero mercapto silano no qual os átomos de silício de unidades mercapto silano adjacentes estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxil de formação de ponte, as unidades mercapto silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxil alcoxil silil ou um grupo dialcoxil silil cíclico,

(vii) oligômero mercapto silano bloqueado onde os átomos de silício de unidades mercapto silano bloqueadas adjacentes estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxil de formação de ponte, as unidades mercapto silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxil alcoxil silil ou um grupo dialcoxil silil cíclico, e

(viii) oligômero silano possuindo pelo menos uma unidade mercapto silano e pelo menos uma unidade mercapto silano bloqueada, os átomos de silício de unidades silano adjacentes sendo ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxil de formação de ponte, as unidades silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxil alcoxil silil ou um grupo dialcoxil silil cíclico,

com a condição de que,

onde a composição silano orgânico funcional resultante da etapa (a) contém um ou mais de (i), (iii) e (vi), a dita composição é combinada com um ou mais de (ii), (iv), (v), (vii) e (viii), e onde a composição silano orgânico funcional resultante da etapa (a) contém um ou mais de (ii), (iv) e (vii), a dita composição é combinada com um ou mais de (i), (iii), (v), (vi) e (viii).

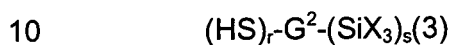
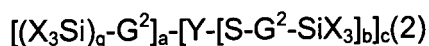
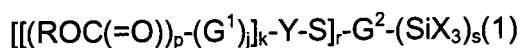
Como será apreciado do citado anteriormente, a composição resultante do processo desta invenção pode incluir um ou mais dímeros e/ou oligômeros silano nos quais unidades silano adjacentes estão ligadas umas às outras através de dialcoxil silano com ponte derivado de um composto contendo poliídrol, por exemplo, um diol (glicol), triol, tetraol, etc., todos os quais são compostos orgânicos de baixa volatilidade (VOCs) em relação a compostos contendo monoidrol simples como metanol e etanol que são liberados por mercapto silanos, mercapto silanos bloqueados e/ou silanos poli sulfetos conhecidos.

Também será apreciado que todas as composições resultantes do processo da invenção contêm ambas funcionalidades mercaptan e mercaptan bloqueada, tanto presentes no mesmo silano como em misturas de silanos individuais. Embora seja conhecido que silanos possuindo exclusivamente funcionalidade mercaptan sejam propensos a chamuscamento quando usados como agentes de acoplamento na fabricação de artigos baseados em borracha tais como pneus, surgiu como uma surpresa que as composições desta invenção que possuem ambas funcionalidades mercaptan e mercaptan bloqueada possuem longos tempos de queima, por exemplo, aproximando-se daqueles de silanos possuindo exclusivamente mercaptan bloqueado, mas com performance significativamente melhor que o último.

Descrição Detalhada da Invenção

A expressão "silano organo funcional" como aqui usada deve ser entendida para significar um silano não-polimérico, dimérico ou oligomérico possuindo funcionalidade mercaptan e/ou mercaptan bloqueada e pelo menos um grupo hidroxí alcoxí silila e/ou dialcoxí silila cíclico, e, no caso dos silanos organo funcionais diméricos e oligoméricos, possuindo grupos dialcoxí de formação de ponte ligando unidades silano adjacentes.

Silanos organo funcionais (i)-(viii) da presente invenção e suas misturas podem ser obtidos, inter alia, de um ou mais silanos das fórmulas genéricas:



cada ocorrência de Y é independentemente selecionada de uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A}(=\text{E})$, onde o átomo (A) ligado a um heteroátomo insaturado (E) está ligado a um enxofre, que por sua vez está ligado por meio de um grupo G^2 a um átomo de silício;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo em grupos monovalentes e polivalentes derivados por substituição de alquila, alquenila, arila, ou aralquila onde G^1 pode ter de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que se G^1 é univalente, G^1 pode ser hidrogênio;

cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo em um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de alquila, alquenila, arila ou aralquila onde G^2 pode ter de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO- , $\text{RC}(=\text{O})\text{O-}$, $\text{R}_2\text{C=NO-}$, $\text{R}_2\text{NO-}$, $\text{R}_2\text{N-}$, -R, onde cada R é como acima;

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

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

cada ocorrência de E é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (-NR-) ;

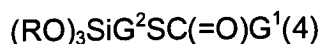
cada ocorrência dos subscritos a, b, c, j, k, p, q, r, s, e z são independentemente dadas por a ser 0 a cerca de 7; b ser 1 a cerca de 3; c ser 1 a cerca de 6; j ser 0 a cerca de

1, mas j pode ser 0 somente se p é 1; k é 1 a 2, com as condições de que

se A é carbono, enxofre, ou sulfonila, então (i) $a + b = 2$ e (ii) $k = 1$;

se A é fósforo, então $a + b = 3$ à menos que ambos (i) $c > 1$ e (ii) $b = 1$, em cujo caso $a = c + 1$; e se A é fósforo, então k é 2; p é 0 a 5, q é 0 a 6; r é 1 a 3; s é 1 a 3; z é 0 a
cerca de 3 e com a condição de que cada uma das estruturas acima contem pelo menos um
grupo X hidrolisável.

Em uma realização particular da invenção, os reagentes silano são trialcoxi silanos representados por pelo menos uma da fórmula genérica:



onde cada R independentemente tem um dos significados mencionados anteriormente e, vantajosamente, é um grupo metila, etila, propila, isopropila, n-butila, ou s-butila; G^2 é um grupo alquilenos de 1 a cerca de 12 átomos de carbono; e, G^1 é um grupo alquila de 3 a cerca de 12 átomos de carbono.

Misturas de diferentes monômeros silano (1, 2 e/ou 3) podem ser usadas para obtenção de silanos organo funcionais, por exemplo, dois ou mais mercapto trialcoxi silanos de Fórmula (5), dois ou mais tiocarboxilato trialcoxi silanos de Fórmula (4) e misturas de um ou mais mercapto trialcoxi silanos (5) e um ou mais tiocarboxilato trialcoxi silanos (4) com R, G^1 e G^2 nestes silanos sendo definidos como em silanos (1) e (3).

Em um dímero ou oligômero silano desta invenção, cada unidade silano do dímero ou oligômero está ligada a uma unidade silano adjacente através de um grupo de formação de ponte resultante da reação do selecionado monômero(s) silano com um ou mais compostos contendo poliidroxi da fórmula genérica:



Onde G^3 é um grupo hidrocarboneto de 1 a cerca de 15 átomos de carbono ou um grupo hetero carbono de 4 a cerca de 15 átomos de carbono contendo um ou mais átomos de oxigênio etéricos e d é um inteiro de 2 a cerca de 8.

Em uma realização da invenção, composto contendo poliidroxi (6) é um diol (glicol) de pelo menos uma das fórmulas genéricas:



onde R^0 é independentemente dado por um dos membros listados acima para R, f é 2 a cerca de 15 e e é 2 a cerca de 7. Exemplos representativos de tais dióis são $HOCH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH(CH_3)CH_2OH$, etc., um diol possuindo um grupo contendo oxigênio de éter tal como $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OH$, e um diol possuindo uma cadeia principal poliéter tal como um diol de Fórmula (8) onde R^0 é hidrogênio ou metila

e e é 3 a cerca de 7.

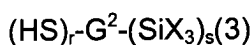
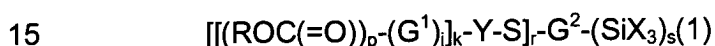
Em uma outra realização da invenção, composto contendo poliidroxi (5) possui uma maior funcionalidade hidroxila, por exemplo, um triol ou tetrol, da fórmula genérica:



5 onde G^3 é um grupo hidrocarboneto substituído de 2 a cerca de 15 átomos de carbono ou um heterocarboneto substituído de 4 a cerca de 15 átomos de carbono e contem um ou mais átomos de oxigênio de éter e d é um inteiro de 3 a cerca de 8. Exemplos de compostos (9) de maior funcionalidade hidroxila incluem glicerol, trimetilol etano, trimetilol propano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol,
10 manitol, galacticol, sorbitol, etc.

Misturas de compostos (6) contendo poliidroxi também podem ser aqui usadas.

Silanos organo funcionais (i)-(viii) e suas misturas podem ser preparados através de um processo que compreende reação de pelo menos um silano de uma ou mais das fórmulas genéricas (1), (2), e/ou (3) acima:



com pelo menos um composto contendo poliidroxi da fórmula genérica (6):



20 onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , G^3 , R, Y, X, a, b, c, d, j, k, p, r, e s é definida supra e com a condição de que pelo menos um de X seja um grupo hidrolizável, cada um dos mencionados anteriormente tendo os significados previamente estabelecidos, sob condições de reação de transesterificação, parte ou todo o produto(s) da reação sendo opcionalmente tratado para converter funcionalidade mercaptan bloqueada, se presente, a funcionalidade
25 mercaptan, ou para converter funcionalidade mercaptan, se presente, em funcionalidade mercaptan bloqueada.

Em uma primeira realização do processo anterior, pelo menos um mercapto silano bloqueado (1) ou (2) é transesterificado com pelo menos um composto contendo poliidroxi (6), opcionalmente, na presença de catalisador, por exemplo, catalisador de transesterificação, para prover um ou mais mercapto silanos bloqueados organo funcionais (ii), (iv) e (vii),
30 parte ou todo o mercapto silano(s) bloqueado sendo a seguir submetido a desbloqueio parcial ou completo para prover um ou mais silanos organo funcionais (i), (iii), (iv), (vi) e (viii), qualquer um dos quais pode estar em mistura com um ou mais de (ii), (iv), e (vii) dependendo da extensão de desbloqueio.

35 Em uma aplicação desta primeira realização do presente processo preparativo ge-

nérico, pelo menos um tiocarboxilato trialcoxi silano (4) é transesterificado com pelo menos um diol (7) ou (8), opcionalmente, na presença de um catalisador de transesterificação tal como ácido para tolueno sulfônico, para prover silano organo funcional (vii), isto é, oligômero mercapto silano bloqueado, que a seguir pode ser submetido a desbloqueio parcial empregando uma base apropriada tal como um alcóxido de metal alcalino, por exemplo, etóxido de sódio em etanol, para render um ou mais silanos organo funcionais (viii), isto é, oligômero silano contendo um ou mais mercapto silanos e um ou mais mercapto silanos bloqueados, sozinhos ou em combinação com um ou mais outros silanos organo funcionais (i)-(vi).

Em uma segunda realização do presente procedimento preparativo genérico, pelo menos um mercapto silano (3) em mistura com pelo menos um mercapto silano bloqueado (1) ou (2) são transesterificados com pelo menos um composto contendo poliidroxi (6), opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação, para prover, inter alia, um ou mais silanos organo funcionais (v) e/ou (viii), e/ou outras misturas de silanos organo funcionais, por exemplo, uma mistura de silanos (i) e (ii), (i) e (v), (i), (ii), e (v), (i), (ii) e (v), (ii) e (viii), (ii), (v) e (viii), (i), (ii), (v) e (viii), etc.

Em uma aplicação da segunda realização anterior do processo preparativo genérico, pelo menos um mercapto trialcoxi silano (5) e pelo menos um tiocarboxilato trialcoxi silano (4) são transesterificados juntos com pelo menos um diol (7), opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação, para prover um ou mais silanos (v) e/ou (viii) que, se desejado, podem ser submetidos a desbloqueio para aumentar as quantidades de mercapto silano em relação a mercapto silano bloqueado em um particular produto silano ou mistura de produtos silano.

Em uma terceira realização do processo preparativo genérico, pelo menos um mercapto silano (3) é transesterificado com pelo menos um composto contendo poliidroxi (6), opcionalmente, na presença de um catalisador de transesterificação, para prover pelo menos um dímero (iii) e/ou oligômero (vi), ou mercapto silano (i) sozinho ou em mistura com dímero (iii) e/ou oligômero (iv). Opcionalmente, qualquer um destes produtos de transesterificação ou suas misturas pode ser submetido a esterificação com um ácido carboxílico ou haleto de ácido para ali bloquear grupos mercapto.

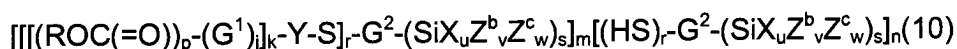
Em uma aplicação da terceira realização anterior do processo preparativo genérico, pelo menos um mercapto trialcoxi silano (5) é transesterificado com pelo menos um diol (7), opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação, para prover dímero mercapto silano (iii) e/ou oligômero (vi).

Também está dentro do escopo da invenção combinar parte ou todo o produto(s) de esterificação obtido de uma das realizações de processo descritas anteriormente com parte ou todo o produto(s) obtido de uma das outras realizações de processo. Assim, por exemplo, dímero mercapto silano bloqueado (iv) e/ou oligômero mercapto silano bloqueado

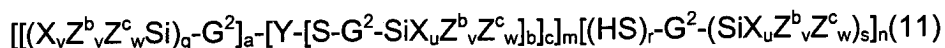
(vii) resultante do primeiro procedimento preparativo pode ser misturado com dímero mercapto silano (iii) e/ou oligômero mercapto silano (vi) para prover uma mistura de silanos organo funcionais possuindo ambas funcionalidades mercaptan e mercaptan bloqueada. Em uma maneira similar, simples mistura do produto(s) esterificado de uma particular realização do processo preparativo genérico pode ser misturada com o produto(s) esterificado de uma outra realização do processo preparativo genérico para prover ainda outras composições dentro do escopo da invenção possuindo ambas funcionalidades, mercaptan e mercaptan bloqueada.

Condições de reação para o processo de preparação de silanos organo funcionais (i)-(viii) e suas misturas incluem razões molares de silano(s), determinadas através de adição de contribuição molar individual de silanos (1), (2) e (3), e composto(s) contendo poliidroxi (6) e de cerca de 0,1 a cerca de 3 moles de (6) por mol de grupo silila, determinado através de adição de contribuição individual de silanos (1), (2) e (3), uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 150°C, uma pressão de cerca de 0,1 a cerca de 2000 mmHg, e na opcional presença de catalisador, solvente, etc.

Em uma realização específica da presente invenção, uma composição de dialcoxi silano de formação de ponte e/ou cíclica e organo funcional é provida compreendendo pelo menos um silano selecionado do grupo consistindo em:



e



onde:

cada ocorrência de Y é independentemente selecionada de uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A}(=\text{E})$, onde o átomo (A) ligado a um heteroátomo insaturado (E) está ligado a um enxofre, que por sua vez está ligado por meio de um grupo G^2 a um átomo de silício;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contem de 1 a 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo em grupos monovalentes e polivalentes derivados por substituição de alquila, alquenila, arila, ou aralquila onde G^1 pode ter de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que se G^1 é univalente, G^1 pode ser hidrogênio;

cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo em um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de alquila, alquenila, arila ou aralquila onde G^2 pode ter de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo consistindo em –

Cl, -Br, RO-, $RC(=O)O$ -, $R_2C=NO$ -, R_2NO -, R_2N -, -R, $HO(R^0CR^0)_fO$ -, onde cada R é como acima e cada ocorrência de R^0 é dada independentemente por um dos membros listados acima para R;

5 cada ocorrência de Z^b , que forma uma estrutura de formação de ponte entre dois átomos de silício, é independentemente selecionada do grupo consistindo em $(-O-)_{0,5}$, e $[O(R^0CR^0)_fO]_{0,5}$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos membros listados acima para R;

10 cada ocorrência de Z^c , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-O(R^0CR^0)_fO$ onde cada ocorrência de R^0 é dada independentemente por um dos membros listados acima para R;

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

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

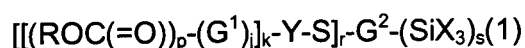
15 cada ocorrência de E é selecionada independentemente do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e $(-NR-)$;

20 cada ocorrência dos subscritos a, b, c, f, j, k, m, n, p, q, r, s, u, v, w, e z é dada independentemente por a é 0 a cerca de 7; b é 1 a cerca de 3; c é 1 a cerca de 6; f é cerca de 2 a cerca de 15, j é 0 a cerca de 1, mas j pode ser 0 somente se p é 1; k é 1 a 2, com a condição de que

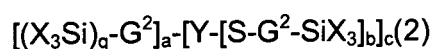
se A é carbono, enxofre ou sulfonila, então (i) $a + b = 2$ e (ii) $k = 1$;

25 se A é fósforo, então $a + b = 3$ à menos que ambos (i) $c > 1$ e (ii) $b = 1$, em cujo caso $a = c + 1$; e se A é fósforo, então k é 2; m é 1 a cerca de 20, n é 1 a cerca de 20, p é 0 a 5, q é 0 a 6; r é 1 a 3; s é 1 a 3; u é 0 a 3; v é 0 a 3; w é 0 a 1 com a condição de que $u + v + 2w = 3$; z é 0 a cerca de 3; e com a condição de que cada uma das estruturas acima contenha pelo menos um grupo hidrolisável, Z^b ou Z^c , que é um grupo alcoxi difuncional.

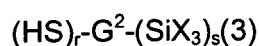
30 De acordo com uma outra realização da presente invenção, um processo para a preparação de um silano organo funcional contendo grupos hidroxil alquilo silila cíclicos, e/ou grupos dialcoxi silila de formação de ponte e ambos grupos de funcionalidade mercapto livre e bloqueada é provido que compreende combinação de pelo menos um silano mercapto funcional bloqueado da fórmula:



e/ou da fórmula



35 com pelo menos um silano de funcionalidade mercapto da fórmula:



onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , R, Y, X, a, b, c, j, k, p, q, r, e s têm um dos signifi-

cados estabelecidos anteriormente e com a condição de que pelo menos um de X é um grupo hidrolisável, e transesterificando a mistura com um diol $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$, vantajosamente na presença de um catalisador de transesterificação onde R^0 e f têm um dos significados estabelecidos anteriormente.

5 Ainda em uma outra realização da invenção, um processo para a preparação de um silano organo funcional contendo grupos dialcoxi silila de formação de ponte e/ou cíclicos e ambas funcionalidades mercaptan livre e bloqueada é provido que compreende reação de um dialcoxi silano de formação de ponte e/ou cíclico com um alcóxido de metal.

10 Como aqui usado em conexão com silanos (10) e (11), os termos "diol" e "álcool difuncional" referem-se a qualquer estrutura da fórmula genérica (7):



onde f e R^0 são como definidos acima. Estas estruturas representam hidrocarbonetos nos quais dois átomos de hidrogênio são substituídos com $-\text{OH}$ de acordo com compostos (7), supra.

15 Como aqui usados em conexão com silanos (10) e (11), "dialcoxi" e "alcoxi difuncional" referem-se a dióis baseados em hidrocarbonetos nos quais os dois átomos de hidrogênio de OH foram removidos para renderem radicais divalentes, e cujas estruturas são representadas pela fórmula genérica:



20 onde f e R^0 são como definidos acima.

Como aqui usado em conexão com silanos (10) e (11), "dialcoxi cíclico" refere-se a um silano ou grupo no qual ciclização é cerca de um de silício por dois átomos de oxigênio cada um dos quais está ligado a um grupo hidrocarboneto divalente comum tal como é comumente o caso com dióis. Grupos dialcoxi cíclicos aqui são representados por Z^c . A estrutura de Z^c é importante na formação da estrutura cíclica. Grupos R^0 que são mais estereamente impedidos que hidrogênio promovem a formação de estruturas cíclicas. A formação de estruturas cíclicas também é promovida quando o valor de f em diol (7) é 2 ou 3, e mais preferivelmente 3.

30 Como aqui usado em conexão com silanos (10) e (11), "dialcoxi de formação de ponte" refere-se a um silano ou grupo no qual dois diferentes átomos de silício estão cada um ligados a um átomo de oxigênio, que por sua vez está ligado a um grupo hidrocarboneto divalente tal como comumente encontrado em dióis. Aqui grupos dialcoxi de formação de ponte são representados por Z^b .

35 Como aqui usado em conexão com silanos (10) e (11), "hidroxi alcoxi" refere-se a um silano ou grupo no qual um átomo de hidrogênio de OH foi removido para prover um radical monovalente, e cujas estruturas são representadas pela fórmula genérica:



onde f e R^0 são definidos acima. Aqui grupos hidroxi alcoxi são representados por X.

Como aqui usado em conexão com silanos (10) e (11), o termo "dióis baseados em hidrocarbonetos" refere-se a dióis que contêm dois grupos OH como parte de uma estrutura de hidrocarboneto. Ausentes destes dióis baseados em hidrocarbonetos estão heteroátomos (outros que não, é claro, os oxigênios nos grupos OH), em particular grupos éter, que são deliberadamente evitados devido a problemas associados com sua tendência a espontaneamente formarem peróxidos que podem conduzir a perigos de inflamabilidade e formação de radical livre.

A estrutura (7) será aqui referida como o diol apropriado (em uns poucos casos específicos, glicol é o termo mais comumente usado), prefixado pelo particular grupo hidrocarboneto associado com os dois grupos OH. Exemplos incluem neopentil glicol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-2,4-pentanodiol.

A estrutura (12) será aqui referida como o dialcoxi apropriado, prefixado pelo particular grupo hidrocarboneto associado com os dois grupos OH. Assim, por exemplo, os dióis, neopentil glicol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-2,4-pentanodiol aqui correspondem aos grupos dialcoxi, neopentil glicoxi, 1,3-butano dialcoxi, e 2-metil-2,4-pentano dialcoxi, respectivamente.

Os silanos aqui que copntêm um grupo funcional mercapto livre e bloqueado, no qual o diol do qual tais silanos são derivados é comumente referido como um glicol, são nomeados como o correspondente glicoxi silano. Aqui dialcoxi silanos cíclicos, nos quais o diol do qual o silano é derivado é comumente referido como um diol, são chamados como o correspondente dialcoxi silano.

Como aqui usadas para Z^b , as notações, $(-O-)_{0,5}$ e $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$, referem-se a metade de uma ligação silano,, e metade de um grupo dialcoxi de formação de ponte, respectivamente. Estas notações são usadas em conjunção com um átomo de silício e elas são aqui tomadas para significarem metade de um átomo de oxigênio, por exemplo, a metade ligada ao particular átomo de silício, ou a uma metade de um grupo dialcoxi, por exemplo, a metade ligada ao particular átomo de silício, respectivamente. É entendido que a outra metade do átomo de oxigênio ou grupo dialcoxi e sua ligação a silício ocorre em outro local na estrutura molecular total sendo descrita. Assim, os grupos $(-O-)_{0,5}$ siloxano e os grupos $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ dialcoxi mediam as ligações químicas que mantêm dois átomos separados de silício juntos, se estes dois átomos de silício ocorrem intermolecularmente ou intramolecularmente. No caso de $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$, se o grupo hidrocarboneto $(R^0CR^0)_f$ é assimétrico, qualquer extremidade de $[-O(R^0CR^0)_fO-]_{0,5}$ pode estar ligada a qualquer um dos dois átomos de silício requeridos para completar as estruturas de silanos (10) e (11).

Como aqui usado em conexão com silanos (1), (2), (3), (10) e (11), "alquila" inclui

grupos alquila retos, ramificados e cíclicos; “alquenila” inclui qualquer grupo alquenila reto, ramificado ou cíclico contendo uma ou mais ligações duplas carbono – carbono, onde o ponto de substituição pode ser em uma ligação dupla carbono – carbono ou em outro local no grupo; e “alquinila” inclui qualquer grupo alquinila reto, ramificado ou cíclico contendo uma ou mais ligações triplas carbono – carbono e, opcionalmente, também uma ou mais ligações duplas carbono – carbono, onde o ponto de substituição pode ser em uma ligação tripla carbono – carbono, uma ligação dupla carbono – carbono, ou outro local no grupo. Exemplos específicos de alquilas incluem, mas não são limitados a, metila, etila, propila e isobutila. Exemplos específicos de alquenilas incluem, mas não são limitados a, vinila, propenila, alila, metalila, etilidenil norbornano, etilideno norbornila, etilideno norborneno e etilideno norbornenila. Exemplos específicos de alquinilas incluem, mas não são limitados a, acetilenila, propargila, e metil acetilenila.

Como aqui usado em conexão com silanos (1), (2), (3), (10) e (11), “arila” inclui qualquer hidrocarboneto aromático do qual um átomo de hidrogênio foi removido; “aralquila” inclui, mas não é limitado a, qualquer um dos grupos alquila mencionados anteriormente nos quais um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos pelo menos número de substituintes arila (como aqui definidos) semelhantes e/ou diferentes; e “arenila” inclui qualquer um dos grupos arila mencionados anteriormente no qual um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos pelo menos número de substituintes alquila (como aqui definidos) semelhantes e/ou diferentes. Exemplos específicos de arilas incluem, mas não são limitados a, fenila e naftalenila. Exemplos específicos de aralquilas incluem, mas não são limitados a, benzila e fenetila. Exemplos específicos de arenilas incluem, mas não são limitados a, tolila e xilila.

Como aqui usado em conexão com silanos (1), (2), (3), (10) e (11), “alquila cíclico”, “alquenila cíclico”, e “alquinila cíclico” também incluem estruturas bicíclicas, tricíclicas e cíclicas superiores, assim como as estruturas cíclicas mencionadas anteriormente ainda substituídas com grupos alquila, alquenila e/ou alquinila. Exemplos representativos incluem, mas não são limitados a, norbornila, norbornenila, etil norbornila, etil norbornenila, etil ciclo hexila, etil ciclo hexenila, ciclo hexil ciclo hexila e ciclo dodecatrienila.

Exemplos representativos dos grupos funcionais (-YS-) presentes nos silanos da presente invenção incluem, mas não são limitados a, tiocarboxilato éster, $-C(=O)-S-$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiocarboxilato éster silano”); ditiocarboxilato, $-C(=S)-S-$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “ditiocarboxilato éster silano”); tiocarbonato éster, $-O-C(=O)-S-$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiocarbonato éster silano”); ditiocarbonato éster, $-S-C(=O)-S-$ e $-O-C(=S)-S-$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “ditiocarbonato éster silano”); tritiocarbonato éster, $-S-C(=S)-S-$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tritiocarbonato éster silano”); ditiocarbamato és-

ter, N-C(=S)-S- (qualquer silano com este grupo funcional é um “ditiocarbamato éster silano”); tio sulfonato éster, $\text{-S(=O)}_2\text{-S-}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tio sulfonato éster silano”); tiosulfato éster, $\text{-O-S(=O)}_2\text{-S-}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiosulfato éster silano”); tiosulfamato éster, $\text{(-N-)S(=O)}_2\text{-S-}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiosulfamato éster silano”); tiosulfinato éster, C-S(=O)-S- (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiosulfinato éster silano”); tiosulfito éster, -O-S(=O)-S- (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiosulfito éster silano”); tiosulfimato éster, N-S(=O)-S- (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiosulfimato éster silano”); tiofosfato éster, $\text{P(=O)(O-)}_2\text{(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiofosfato éster silano”); ditio fosfato éster, P(=O)(O-)(S-)_2 ou $\text{P(=S)(O-)}_2\text{(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “ditio fosfato éster silano”); tritiofosfato éster, P(=O)(S-)_3 ou P(=S)(O-)(S-)_2 (qualquer silano com este grupo funcional é um “tritiofosfato éster silano”); tetratiofosfato éster P(=S)(S-)_3 (qualquer silano com este grupo funcional é um “tetratiofosfato éster silano”); tiofosfamato éster, -P(=O)(-N-)(S-) (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiofosfamato éster silano”); ditiofosfamato éster, -P(=S)(-N-)(S-) (qualquer silano com este grupo funcional é um “ditiofosfamato éster silano”); tiofosforamidato éster, $\text{(-N-)P(=O)(O-)(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “tiofosforamidato éster silano”); ditiofosforamidato éster, (-N-)P(=O)(S-)_2 ou $\text{(-N-)P(=S)(O-)(S-)}$ (qualquer silano com este grupo funcional é um “ditiofosforamidato éster silano”); e tritiofosforamidato éster, silano”.

Em uma outra realização, cada ocorrência de Y é selecionada independentemente do grupo consistindo em -C(=NR)- ; -SC(=NR)- ; -SC(=O)- ; (-NR)C(=O)- ; (-NR)C(=S)- ; -OC(=O)- ; -OC(=S)- ; C(=O)- ; SC(=S)- ; -C(=S)- ; -S(=O)- ; $\text{-S(=O)}_2\text{-}$; $\text{-OS(=O)}_2\text{-}$; $\text{(-NR)S(=O)}_2\text{-}$; -SS(=O)- ; -OS(=O)- ; (-NR)S(=O)- ; $\text{-SS(=O)}_2\text{-}$; $\text{(-S)}_2\text{P(=O)-}$; -(-S)P(=O)- ; -P(=O)(-)_2 ; $\text{(-S)}_2\text{P(=S)-}$; -(-S)P(=S)- ; -P(=S)(-)_2 ; $\text{(-NR)}_2\text{P(=O)-}$; (-NR)(-S)P(=O)- ; (-O)(-NR)P(=O)- ; (-O)(-S)P(=O)- ; $\text{(-O)}_2\text{P(=O)-}$; -(-NR)P(=O)- ; $\text{(-NR)}_2\text{P(=S)-}$; (-NR)(-S)P(=S)- ; (-O)(-NR)P(=S)- ; (-O)(-NR)P(=S)- ; (-O)(-S)P(=S)- ; $\text{(-O)}_2\text{P(=S)-}$; -(-O)P(=S)- ; e -(-NR)P(=S)- .

Ainda em uma outra realização, Y é -C(=O)- .

Em uma outra realização da presente invenção, o novo silano é um no qual Y é -C(=O)- , G^1 tem um átomo de carbono primário ligado à carbonila e é um C_{1-18} alquila, e G^2 é um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de C_{1-12} alquila.

Ainda em uma outra realização da presente invenção, o novo silano é um no qual Y é -C(=O)- , G^1 é um grupo de cadeia reta monovalente derivado de um C_{3-10} alquila, e G^2 é um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de um alquila C_{3-10} , p é 0, j é 1 e k é 1 e a razão de m para n está na faixa de cerca de 20:1 a 3:1.

Ainda em uma outra realização da presente invenção, o novo silano é um no qual Y é -C(=O)- , G^1 é um grupo de cadeia reta monovalente derivado de um C_{6-8} alquila, G^2 é um

grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de um C_{3-6} alquila, p é 0, j é 1 e k é 1 e a razão de m para n está na faixa de cerca de 10:1 a cerca de 4:1.

Exemplos representativos de G^1 incluem, mas não são limitados a, $CH_3(CH_2)_g-$, onde g é 1 a cerca de 29; benzila; 2-fenil etila; dietileno ciclo hexano; 1,2,4-trietileno ciclo hexano; dietileno benzeno; fenileno; $-(CH_2)_g-$ onde g é preferivelmente 1 a 29, que representa os alquilas de cadeia reta terminais ainda substituídos terminalmente na outra extremidade, tal como $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, e $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, e seus análogos beta substituídos, como $-CH_2(CH_2)_iCH(CH_3)-$, onde i é preferivelmente 0 a 16; $-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; a estrutura derivável de cloreto de metalila, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$; qualquer uma das estruturas deriváveis de divinil benzeno, tais como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$ e $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$, onde a notação C_6H_4 representa um anel benzeno di-substituído; quaisquer das estruturas deriváveis de dipropenil benzeno, como $-CH_2CH(CH_3)(C_6H_4)CH(CH_3)CH_2-$, onde a notação C_6H_4 representa um anel benzeno di-substituído; qualquer das estruturas deriváveis de butadieno, tais como $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $CH_2CH_2CH(CH_3)-$ e $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$; qualquer uma das estruturas deriváveis de piperileno, tais como $-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-$, e $-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-$; qualquer uma das estruturas deriváveis de isopreno, tal como $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ e $-CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$; qualquer um dos isômeros de $-CH_2CH_2$ -norbornila-, $-CH_2CH_2$ -ciclo hexila-; qualquer um dos di-radicaís obteníveis de norbornano, ciclo hexano, ciclo pentano, tetraidro ciclo pentadieno, ou ciclo dodeceno através de perda de dois átomos de hidrogênio; as estruturas deriváveis de limoneno, $-CH_2CH(4-CH_3-1-C_6H_9-)CH_3$, onde a notação C_6H_9 representa isômeros do anel ciclo hexano tri-substituído carecendo de substituição na posição 2; qualquer das estruturas contendo mono vinila deriváveis de trivinil ciclo hexano, como $-CH_2CH_2(vinil C_6H_9)CH_2CH_2-$ e $-CH_2CH_2(vinil C_6H_9)CH(CH_3)-$, onde a notação C_6H_9 representa qualquer isômero do anel ciclo hexano tri-substituído; qualquer uma das estruturas mono - insaturadas deriváveis de mirceno contendo uma $C=C$ tri - substituída, tal como $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$, $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$, $-CH_2C[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2](CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2-$, $-CH_2CH_2(C-)(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]$, e $-CH_2CH[CH(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]]-$; e, qualquer uma das estruturas monoinsaturadas deriváveis de mirceno carecendo de $C=C$ tri-substituída, tal como $-CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$, $-CH_2C(=CH-CH_3)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2C(=CH-CH_3)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$, $-CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$, $CH_2CH=C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, e $-CH_2CH=C(CH_3)_2CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$.

Exemplos representativos de G^2 incluem, mas não são limitados a, dietileno ciclo hexano; 1,2,4-trietileno ciclo hexano; dietileno benzeno; fenileno; $-(CH_2)_g-$ onde g é preferi-

velmente 1 a 29, que representa alquilas de cadeia reta terminais ainda substituídos terminalmente na outra extremidade, tal como $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, e $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, e seus análogos beta - substituídos, como $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_i\text{CH}(\text{CH}_3)-$, onde i é preferivelmente 0 a 16; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; a estrutura derivável de cloreto de metalila, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; qualquer uma das estruturas deriváveis de divinil benzeno, como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, onde a notação C_6H_4 representa um anel benzeno di-substituído; qualquer uma das estruturas deriváveis de dipropenil benzeno, tal como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, onde a notação C_6H_4 representa um anel benzeno di-substituído; qualquer uma das estruturas deriváveis de butadieno, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, e $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; qualquer uma das estruturas deriváveis de piperileno, como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, e $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;

qualquer uma das estruturas deriváveis de isopreno, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$;

qualquer um dos isômeros de $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -norbornila-, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -ciclo hexila-; qualquer um dos radicais obteníveis de norbornano, ciclo hexano, ciclo pentano, tetraidro dicio pentadieno, ou ciclo dodeceno através de perda de dois átomos de hidrogênio; as estruturas deriváveis de limoneno, $-\text{CH}_2\text{CH}(4-\text{CH}_3-1-\text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_3$, onde a notação C_6H_9 representa isômeros do anel ciclo hexano tri-substituído carecendo de substituição na posição 2; qualquer uma das estruturas contendo monovinila deriváveis de trivinil ciclo hexano, como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinil}\text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinil}\text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, onde a notação C_6H_9 representa qualquer isômero do anel ciclo hexano tri-substituído; qualquer das estruturas monoinsaturadas deriváveis de mirceno contendo uma $\text{C}=\text{C}$ tri-substituída, tal como $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2])$, e $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]]-$; e qualquer uma das estruturas mono - insaturadas deriváveis de mirceno carecendo de uma $\text{C}=\text{C}$ tri-substituída, tal como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, e $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, e $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$.

Em uma outra realização da presente invenção, o silano (10) tem uma estrutura na qual a soma dos átomos de carbono em seus grupos G^1 e G^2 é de 3 a 18 e, vantajosamente, é de 6 a 14. A quantidade de carbono no fragmento mercapto bloqueado facilita a dispersão do material de enchimento inorgânico nos polímeros orgânicos, pelo que aperfeiçoando

o balanço de propriedades na borracha enchida curada.

Ainda em uma outra realização da presente invenção, G^1 é $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e G^2 é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, r é 1 e s é 1.

Exemplos representativos de grupos R e R^0 são hidrogênio; alquilas ramificados e de cadeia reta de 1 a 18 átomos de carbono ou mais, como metila, etila, propila, isopropila, butila, octenila, ciclo hexila, fenila, benzila, tolila e alila.

Em uma realização, grupos R são selecionados de C_{1-4} alquilas e hidrogênio e grupos R^0 são selecionados de hidrogênio, metila, etila e propila.

Exemplos específicos de X são metoxi, etoxi, isobutoxi, propoxi, isopropoxi, acetoxi, oximato, e grupos hidroxil alcoxil mono valentes derivados de dióis, $-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$ onde f é como definido acima, tal como 2-hidroxil etoxi, 2-hidroxil propoxi, 3-hidroxil-2,2-dimetil propoxi, 3-hidroxil propoxi, 3-hidroxil-2-metil propoxi, 3-hidroxil butoxi, 4-hidroxil-2-metil pent-2-oxi, e 4-hidroxil but-1-oxi. X também pode ser um grupo alquila monovalente, tal como metila e etila.

Em uma realização específica, X é um de metoxi, etoxi, acetoxi, metila, etila, 2-hidroxil etoxi, 2-hidroxil propoxi, 3-hidroxil-2,2-dimetil propoxi, 3-hidroxil propoxi, 3-hidroxil-2-metil propoxi, 3-hidroxil butoxi, 4-hidroxil-2-metil pent-2-oxi, e 4-hidroxil but-1-oxi.

Exemplos específicos de Z^b e Z^c são os grupos alcoxil divalentes derivados de dióis tais como etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,4-butanodiol, ciclo hexano dimetanol e pinacol. Os grupos alcoxil divalentes derivados de etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol e 2-metil-2,4-pentanodiol são preferidos.

Em uma realização da presente invenção, os Z^b e Z^c são grupos alcoxil divalentes derivados de 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, e 2-metil-2,4-pentanodiol.

O teor de dialcoxil cíclico dos presentes seilanos deve ser mantido suficientemente alto em relação ao teor de dialcoxil total presente para prevenir excessiva reticulação, que pode conduzir a gelificação. Excessiva reticulação também pode ser evitada se X na estrutura, como indicado pelo coeficiente u , é grande. Em uma realização, o v e w em Fórmulas (10) e (11) são tais que a razão v/w está entre 0 e 10. Em uma outra realização, u é de 1 a cerca de 2 com a condição de que $u + v + 2w = 3$.

Exemplos representativos dos silanos organo funcionais da presente invenção que contêm grupos dialcoxil silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto bloqueados incluem, mas não são limitados a, 2-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) etil éster de ácido tioacético; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-

[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido tioacético; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metilpropoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido tiobutírico; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metilpropoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-1,1-dimetilbutoxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]butoxi}-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]butoxi}-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido undecanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de ácido heptanotióico; S-[3-(2-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il) propil] éster de ácido heptanotióico; 3-{2-[3-((3-mercaptopropil) metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-propionilsulfanilpropil)-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]propoxi} silaniloxi)-2-metilpropoxi]-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il} propil éster de ácido tiopropiônico; 3-{2-[3-((3-mercaptopropil) metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-ocatanoil sulfanilpropil)-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]propoxi} silaniloxi)-2-metilpropoxi]-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il} propil éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metil-(3-octanoil sulfanilpropil) silaniloxi)-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) silaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) silaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) silaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de ácido dimetil tio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil éster de ácido dimetil ditio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil éster de ácido dimetil ditio carbâmico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil] éster de O-etil éster de ácido tiocarbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil éster de etil éster de ácido trítio carbônico; 3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil) propil éster de etil éster de ácido trítio carbônico; 3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi} metilsilanil)

propil éster de ácido ditio butírico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido ditio butírico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido dietil ditio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido dietil ditio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido N-metil tio butirímico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido N-metil tio butirímico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de O,O'-dietil éster de ácido tiofosfórico; O'-propil éster de S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de O-etil éster de ácido tiofosfórico; O'-propil éster de S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de O-etil éster de ácido ditio fosfórico; S"-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de S,S'-dietil éster de ácido trítio fosfórico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de dietil éster de ácido tetratio fosfórico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de dietil éster de ácido tetratio fosfórico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de etil éster de ácido tetratio fosfórico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de S-etil éster de ácido metil fosfônico; e, S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido dimetil fosfinotióico, e semelhantes.

Em uma outra realização, os silanos de funcionalidade mercapto livre e bloqueada dialcoxi cíclico e de formação de ponte da presente invenção incluem, mas não são limitados a, S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-bis-(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) silaniloxi]-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil)-(3-hidroxi-2-metil propoxi) silaniloxi]-2-metil propoxi)-(3-hidroxi-2-metil propoxi) silanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido octanotióico; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-

[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-1,1-dimetilbutoxi)-4,4,6-trimetil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il)propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]butoxi}-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il)propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]butoxi}-4-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-il)propil] éster de ácido undecanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil)metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi)metilsilanil)propil] éster de ácido heptanotióico; S-[3-(2-{3-[(3-hidroxi-2-metilpropoxi)-(3-mercaptopropil)metilsilaniloxi]-2-metilpropoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il)propil] éster de ácido heptanotióico; 3-{2-[3-((3-mercaptopropil)metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-propionilsulfanilpropil)-[1,3,2]dioxasilinan-2-iloxi]propoxi)silaniloxi]-2-metilpropoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il)propil éster de ácido tiopropiônico; e 3-{2-[3-((3-mercaptopropil)metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-octanoilsulfanilpropil)-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]propoxi)silaniloxi]-2-metilpropoxi}-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il)propil éster de ácido octanotióico.

As composições silano organo funcionais desta invenção que contêm grupos sililacíclicos e/ou de formação de ponte e ambos grupos mercaptan livres e bloqueados normalmente têm uma distribuição randômica de grupos mercapto livres e bloqueados dentro de silano individual. Entretanto, silanos de acordo com a invenção podem ser preparados nos quais os grupos mercaptan livres e bloqueados são segregados. Esta segregação resultará em composições onde os vizinhos mais próximos a um grupo mercaptan livre são outros grupos mercaptan livres ou os vizinhos mais próximos a um grupo mercaptan bloqueado são outros grupos mercaptan bloqueados. A segregação dos grupos mercaptan livres e bloqueados pode ocorrer quando silanos com ponte e cíclicos de funcionalidade mercapto bloqueada são misturados fisicamente com silanos com ponte e cíclicos de funcionalidade mercapto livre.

Além disso, é entendido que estas novas composições silano também podem conter componentes silano de funcionalidade mercapto livre e bloqueada que contêm somente grupos alcoxi monofuncionais. Estes silanos de funcionalidade mercapto livre e bloqueada contendo somente grupos alcoxi monofuncionais podem ser usados como reagentes na preparação dos novos silanos da presente invenção. Entretanto, é entendido que estes grupos alcoxi monofuncionais podem contribuir para emissões de VOC durante uso. Além disso, é entendido que os hidrolisados e/ou condensados parciais destes dialcoxi cíclico e de formação de ponte silanos de funcionalidade mercapto bloqueada (isto é, dialcoxi cíclico e de formação de ponte siloxanos de funcionalidade mercapto bloqueada e/ou silanóis) também podem ser abrangidos pelos presentes silanos, em que estes hidrolisados e/ou condensados parciais serão um subproduto de maior parte de processos de fabricação dos novos silanos da presente invenção ou podem ocorrer com estocagem, especialmente em

condições úmidas, ou sob condições nas quais água residual restante de sua preparação não é completamente removida subsequente a sua preparação.

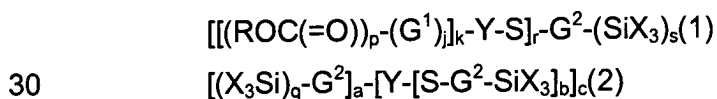
Além disso, hidrólise parcial a substancial de silanos (10) e (11) formará novos silanos que contêm ligações siloxano, isto é, $Z^b = (-O-)_{0,5}$, e são abrangidos pelos silanos aqui descritos. Eles podem ser deliberadamente preparados através de incorporação de apropriada estequiometria ou um excesso de água nos processos de preparação de silanos aqui descritos. Aqui estruturas de silano abrangendo hidrolisados e siloxanos são descritas nas estruturas representadas por Fórmulas (10) e (11) onde os subscritos, v, de $Z^b = (-O-)_{0,5}$ e/ou u de $X = OH$ são substantivos (isto é, substancialmente maiores que zero). Em uma realização da presente invenção, a razão de grupo de formação de ponte siloxano, $(-O-)_{0,5}$, para grupo de formação de ponte dioxi, $[-O(R^0CR^0)_rO-]_{0,5}$, está dentro de uma faixa de cerca de 0 a cerca de 1. Em uma outra realização, a razão está dentro de uma faixa de cerca de 0 a cerca de 0,2.

Em uma outra realização da presente invenção, os presentes silanos organo funcionais, incluindo suas misturas, podem ser carregados sobre um particular carreador tal como um polímero poroso, negro de fumo, um material silicoso como sílica, etc., de modo eles estão em forma sólida para adição a borracha em uma operação de composição de borracha.

Os presentes silanos organo funcionais (10) e (11) e suas misturas podem ser preparados através do processo preparativo genérico descrito acima do qual existem numerosas realizações específicas. Genericamente, as realizações de processo para fabricação de um ou uma mistura de silanos (10) e (11) envolve uma reação de transesterificação entre um ou mais alcoxi silanos das fórmulas (1), (2) e (3) e um ou mais compostos contendo poliidroxi de fórmula (6).

Em uma realização, o processo para preparação de silanos organo funcionais (10) e/ou (11) compreende:

a) transesterificação de pelo menos um silano de funcionalidade mercapto bloqueada:



onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , R, Y, X, a, b, c, j, k, p, q, r, e s é definida supra, e com a condição de que pelo menos um de X seja um grupo hidrolisável, com pelo menos um diol tendo a estrutura $HO(R^0CR^0)_rOH$, opcionalmente na presença de um catalisador de transesterificação; e,

b) remoção parcial de grupos de bloqueio, por exemplo, através de adição de uma base forte, para prover grupos mercaptan livres.

A primeira reação pode ser realizada através de reação de uma mistura de alcoxi

silano de funcionalidade mercapto bloqueada e um diol em uma razão molar de cerca de 0,1 mol a cerca de 3,0 moles de diol por 1 mol de grupo silila a ser transesterificado. Em uma outra realização, a razão pode variar de cerca de 1,0 a cerca de 2,5 para um grupo trialcóxi silila. A reação pode ser realizada em uma temperatura variando de cerca de 0 a cerca de 150°C e todas as sub-faixas entre as mesmas enquanto mantendo uma pressão na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2000 mmHg absoluto. Em uma realização, a temperatura pode variar de cerca de 30°C a cerca de 90°C e todas as sub-faixas entre as mesmas. Em uma outra realização, a pressão pode variar de cerca de 1 a cerca de 80 mmHg absoluta. Como aqueles versados na técnica reconhecerão, excesso de diol pode ser utilizado para aumentar a taxa de reação, mas isto não é necessário sob estas condições na medida em que isto pode aumentar o custo. A reação pode ser realizada através de lenta adição de diol ao alcóxi silano de funcionalidade mercapto bloqueada na desejada temperatura de reação e vácuo. Quando o mono álcool de menor ponto de evaporação é formado, ele pode ser removido da mistura de reação através de um ciclo de destilação. Remoção do mono álcool auxilia a dirigir a reação para o término. As reações opcionalmente podem ser catalisadas usando um catalisador de transesterificação. Apropriados catalisadores de transesterificação são ácidos próticos fortes cujos pK_a s estão abaixo de 5,0, complexos de metais de transição tais como complexos de estanho, ferro, titânio e outros catalisadores metais. Catalisadores apropriados para esta reação são mostrados em, "The Siloxane Bond, Physical Properties and Chemical Transformations", M. G. Voronkov, V. P. Mileshevich e Yu. A. Yuzhelevskii, Consultants Bureau, a division of Plenum Publishing Company, New York (1978), Chapter 5 e são aqui incluídos por referência. Bases fortes são genericamente impróprias como catalisadores de transesterificação uma vez que elas promovem a reação do grupo funcional mercapto bloqueado com o diol e resulta na remoção do grupo de bloqueio. Os catalisadores ácidos ou metais podem ser usados em uma faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 2 por cento em peso.

Após a reação de transesterificação atingir o fim, uma base forte pode ser adicionada para remover parcialmente grupos de bloqueio. Em uma realização, apropriadas bases são aquelas com um pK_b abaixo de 5,0 incluindo, mas não limitado a, alcóxidos de metais, amidas ($-NR_2$), mercaptídeos e carbonatos onde o íon metal é lítio, sódio ou potássio. A quantidade de grupo de bloqueio que é removida é dependente da quantidade de base adicionada. É entendido que a base forte primeiro neutralizará quaisquer ácidos próticos que foram usados na reação de transesterificação dos grupos alcóxi silila. Por isso, base adicional em excesso daquela quantidade necessária para remover a desejada quantidade de grupo de bloqueio será requerida para primeiro completar esta neutralização e então remover o grupo de bloqueio no desejado nível. Em uma realização, a quantidade adicional de base adicionada está em uma faixa de cerca de 0,0005 a cerca de 0,05 equivalente molar

para o grupo mercapto bloqueado. Em uma outra realização, cerca de 0,001 a cerca de 0,01 equivalente molar de base é adicionado.

Após o grupo de bloqueio ter sido parcialmente removido, a mistura final opcionalmente pode ser tamponada. Tamponamento da mistura inibirá ainda remoção de grupos de bloqueio e assim adicionará a estabilidade de longo termo de produto.

Os produtos da transesterificação de silano de funcionalidade mercapto bloqueada podem compreender uma considerável fração de material monomérico em adição à formação de dímeros e outros oligômeros cíclicos e de ponte como ilustrado por produtos de reação de baixa viscosidade.

O processo para fabricação de composições silano organo funcionais da invenção opcionalmente pode empregar um solvente inerte. O solvente pode servir como um diluente, carreador, estabilizador, auxiliar de refluxo ou agente de aquecimento. Genericamente, qualquer solvente inerte que não entra na reação ou afeta adversamente o processo preparativo pode ser usado. Em uma realização, os solventes são líquidos sob condições normais e têm um ponto de ebulição abaixo de cerca de 150°C. Exemplos de solventes apropriados incluem solventes hidrocarbonetos clorados, ou apróticos, éter, hidrocarboneto, aromáticos como tolueno, xileno, hexano, butano, éter dietílico, dimetil formamida, sulfóxido de dimetila, tetracloreto de carbono, cloreto de metileno, e semelhantes.

Em uma realização da presente invenção, o processo de transesterificação de alcoxi silano com diol pode ser conduzido continuamente. No caso de uma operação contínua, o processo compreende:

a) reação, em um reator de filme fino, um meio de reação de filme fino compreendendo pelo menos um silano de Fórmula 5, pelo menos um diol e, opcionalmente, catalisador de transesterificação, para prover mercapto silano bloqueado que contem um grupo dialcoxi cíclico e/ou com ponte, e subproduto mono álcool;

b) vaporização de subproduto mono álcool a partir do filme fino para dirigir a reação;

c) opcionalmente, recuperação de subproduto mono álcool através de condensação;

d) remoção parcial de grupos de bloqueio através de adição de base;

e) opcionalmente, remoção de subprodutos da etapa de desbloqueio;

f) recuperação de produto(s) de reação silano organo funcional; e,

g) opcionalmente, neutralização de meio de reação para aperfeiçoar a estabilidade de estocagem ali de produto(s) silano organo funcional.

A razão molar de diol para alcoxi silano de funcionalidade mercapto bloqueada usada no processo de filme fino contínuo dependerá do número de grupos alcoxi que são desejados serem substituídos com um grupo diol. Teoricamente, uma razão molar de cerca de 0,5 mol de diol é requerida por grupo alcoxi silila a ser transesterificado. Para um triálcoxi silano, a razão molar equivalente estequiométrica é cerca de 1, onde um diol substitui dois

grupos alcoxi. Entretanto, em muitos casos, somente um dos grupos hidroxila do diol reage com o grupo alcoxi silila. Estes dióis são definidos como X nas Fórmulas (10) e (11). Os dióis, aqui referidos como "hidroxi alcoxi", reduzem a viscosidade e inibem a gelificação do silano. Como aqueles versados na técnica reconhecerão, excesso de diol pode ser utilizado para aumentar taxas de reação.

O processo de formação de filme pode ser um daqueles conhecidos na técnica. Dispositivos conhecidos incluem mas não são limitados a, evaporadores de filme em queda ou filme enxugado. Espessuras de filme e taxas de fluxo mínimas dependerão da taxa de umedecimento mínima para a superfície de formação de filme. Espessura de filme e taxas de fluxo máximas dependerão do ponto de inundação para o filme e dispositivo. O álcool é vaporizado do filme através de aquecimento de filme, através de redução de pressão sobre o filme, ou através de uma combinação de ambos. Em uma realização, aquecimento suave e pressão reduzida são utilizados para formação de estruturas desta invenção. Ótimas temperaturas e pressões (vácuo parcial) para corrida deste processo dependerão de específicos grupos alcoxi de silano de funcionalidade mercapto bloqueada e o diol usados no processo. Adicionalmente se um opcional solvente inerte é usado no processo, esta escolha afetará as temperaturas e pressões (vácuo parcial) ótimas utilizadas. Exemplos de tais solventes incluem aqueles listados acima.

O subproduto álcool vaporizado do filme é removido do dispositivo de destilação relativo através de um dispositivo de formação de vácuo parcial padrão e pode ser condensado, coletado, e reciclado como alimentação para outros processos. O produto silano é recuperado por meios padrões do dispositivo de destilação reativa como uma fase líquida. Se um solvente inerte foi usado ou se adicional purificação é necessária, o produto silano pode ser alimentado para um outro dispositivo de destilação similar ou coluna de destilação para efetuar a separação.

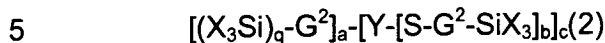
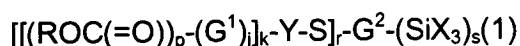
A adição da base deve ocorrer após a reação de transesterificação entre o diol e o silano ser completa. Em uma realização, esta reação pode ocorrer em um vaso de reação separado, de modo que a base não neutraliza o catalisador de transesterificação ou catalisa a remoção do grupo de bloqueio. O produto intermediário transesterificado pode ser continuamente transferido para um segundo vaso de reação, por exemplo, através do uso de uma linha de transferência e gravidade, pressão elevada ou reduzida, ou bomba mecânica, para facilitar o processo. No segundo vaso, a reação de desbloqueio pode ocorrer através da adição de base.

Opcionalmente os produtos de reação transesterificados podem ser neutralizados para aperfeiçoamento de estocagem de produto.

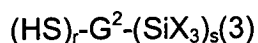
Em uma outra realização da presente invenção, um processo para preparação de silanos organo funcionais contendo ambos grupos mercaptan livres e bloqueados compre-

ende:

a) mistura de pelo menos um silano de funcionalidade mercapto bloqueada de estrutura química:



com um silano mercapto funcional de fórmula química



onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , R , Y , X , a , b , c , j , k , p , q , r , e s é como definida acima e com a condição de que pelo menos um de X é um grupo hidrolisável;

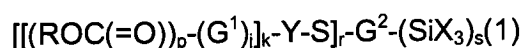
10 b) reação de mistura de silanos de etapa (a) com um diol $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$ onde f e R^0 são como definidos acima; opcionalmente na presença de catalisador de transesterificação;

c) remoção de subproduto mono álcool; e,

d) opcionalmente, neutralização de catalisador de transesterificação protônico, se utilizado, com uma base.

15 As condições de reação para transesterificação da mistura de silanos de funcionalidade mercapto livre e bloqueada são descritas acima para o silano de funcionalidade mercapto bloqueada. Entretanto, após a reação de transesterificação ser completa, a mistura de reação pode ser neutralizada se um catalisador prótico é usado. Neutralização do catalisador aperfeiçoará a estabilidade de prateleira dos produtos de reação.

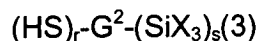
20 Em uma realização da presente invenção, a quantidade de silano de funcionalidade mercapto bloqueada de:



ou



25 e a quantidade de silano de funcionalidade mercapto livre de:

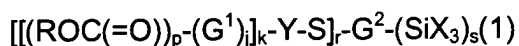


30 onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , R , Y , X , a , b , c , j , k , p , q , r , e s é como definida acima e com a condição de que pelo menos um de X é um grupo hidrolisável, são misturadas em uma razão molar de silanos (1) e/ou (2) para silano (3) em uma faixa de cerca de 100:1 a cerca de 0,2:1.

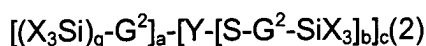
35 Em uma outra realização, as razões molares de silano (1) e/ou (2) para silano (3) estão em uma faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1:1. Se um catalisador prótico é usado para promover a transesterificação do alcoxi silano com diol, pode ser útil neutralizar o catalisador com uma base para inibir a reação de diol com grupos mercaptan bloqueados. Entretanto, somente uma quantidade estequiométrica de base é requerida para neutralizar o catalisador prótico. Maiores quantidades de base promoverão a remoção de grupo de bloqueio.

Ainda em uma outra realização da presente invenção, o processo para preparação de silano orgânico funcional contendo ambos grupos mercaptan livres e bloqueados compreende:

- 5 a) transesterificação de pelo menos um silano de funcionalidade mercapto bloqueada de:



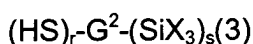
e/ou



- 10 onde cada ocorrência de G^1 , G^2 , R, Y, X, a, b, c, j, k, p, q, r, e s é como definida acima, e com a condição de que pelo menos um de X é um grupo hidrolisável, com pelo menos um diol $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$ onde f e R^0 são como definidos acima, opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação;

b) opcionalmente, remoção de de subproduto mono álcool da mistura de reação resultante de etapa (a);

- 15 c) transesterificação de pelo menos um silano de funcionalidade mercapto de:



- onde cada ocorrência de G^2 , X, r, e s é como definida acima, e com a condição de que pelo menos um de X é um grupo hidrolisável, com pelo menos um diol de estrutura $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$ onde f e R^0 são como definidos acima, opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação;
- 20

d) opcionalmente, remoção de subproduto mono álcool da mistura de reação resultante da etapa (c);

- e) mistura de produto silano(s) de etapa (a) com produto silano(s) de etapa (c) para prover uma mistura possuindo uma quantidade predeterminada de grupos mercaptan e grupos mercaptan bloqueados;
- 25

f) opcionalmente, neutralização de mistura produto de etapa (e) com uma base se um catalisador prótico foi utilizado.

- Em uma realização da presente invenção, as razões molares do silano preparado na etapa (a) e o silano preparado na etapa (d) para formar silano (f) estão na faixa de cerca de 100:1 a cerca de 0,2:1. Em uma outra realização, as razões molares de silano da etapa (a) e silano da etapa (d) para formar silano (f) estão em uma faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1:1. É entendido que a razão desejada de grupos mercapto bloqueados para livres é determinada pela razão de mistura. A estrutura do silano preparado pode ser bimodal em distribuição dos grupos mercapto livres e bloqueados. Os oligômeros e polímeros formados podem ter segmentos onde os vizinhos mais próximos do grupo mercapto livre sejam outros grupos mercapto livres e da mesma maneira os vizinhos mais próximos do grupo mercapto bloqueado sejam outros grupos mercapto bloqueados. A distribuição de grupos mercapto
- 30
- 35

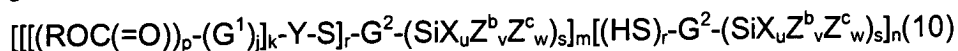
livres e bloqueados por isso não é randômica. As condições de reação e processos para transesterificação de silanos de funcionalidade mercapto livre e bloqueada são dadas acima.

Ainda de acordo com a invenção, uma composição elastômero enchida é provida que compreende:

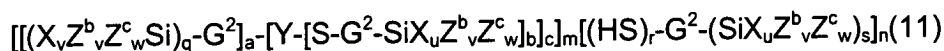
- 5 a) pelo menos um elastômero contendo ligações duplas carbono – carbono;
- b) pelo menos um material de enchimento em partículas inorgânico; e,
- c) uma composição silano organo funcional compreendendo pelo menos um silano organo funcional selecionado do grupo consistindo em:
 - (i) mercapto silano possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila e/ou um
 10 grupo dialcoxi silila cíclico,
 - (ii) mercapto silano bloqueado possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila e/ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
 - (iii) dímero mercapto silano no qual os átomos de silício das unidades mercapto silano estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada
 15 unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
 - (iv) dímero mercapto silano bloqueado no qual os átomos de silício das unidades mercapto silano bloqueadas estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo
 20 hidroxí alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
 - (v) dímero silano possuindo uma unidade mercapto silano o átomo de silício da qual está ligado ao átomo de silício de uma unidade mercapto silano bloqueada através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
 - 25 (vi) oligômero mercapto silano no qual os átomos de silício de unidades mercapto silano adjacentes estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, as unidades mercapto silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
 - (vii) oligômero mercapto silano bloqueado no qual os átomos de silício de unidades mercapto silano bloqueadas adjacentes estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, as unidades mercapto silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico, e
 - 30 (viii) oligômero silano possuindo pelo menos uma unidade mercapto silano e pelo menos uma unidade mercapto silano bloqueada, os átomos de silício de unidades silano adjacentes estando ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, as unidades silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxí alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico, com a condição de que,
 - 35

onde a composição contem um ou mais de (i), (iii) e (vi), a composição adicionalmente contem um ou mais de (ii), (iv), (v), (vii) e (viii), e onde a composição contem um ou mais de (ii), (iv) e (vii), a composição adicionalmente contem um ou mais de (i), (iii), (v), (vi) e (viii).

- 5 Em uma realização da composição de elastômero enchida anterior, a composição silano organo funcional compreende pelo menos um de:



e



- 10 onde:

cada ocorrência de Y é independentemente selecionada de uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A}(=\text{E})$, onde o átomo (A) ligado a um heteroátomo insaturado (E) está ligado a um enxofre, que por sua vez está ligado por meio de um grupo G^2 a um átomo de silício;

- 15 cada ocorrência de R é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contem de 1 a 18 átomos de carbono;

- 20 cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo em grupos monovalentes e polivalentes derivados por substituição de alquila, alquenila, arila, ou aralquila onde G^1 pode ter de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que se G^1 é univalente, G^1 pode ser hidrogênio;

cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo em um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de alquila, alquenila, arila ou aralquila onde G^2 pode ter de 1 a 30 átomos de carbono;

- 25 cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo consistindo em -Cl, -Br, RO-, $\text{RC}(=\text{O})\text{O}-$, $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}-$, $\text{R}_2\text{NO}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, -R, $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_r\text{O}-$, onde cada R é como acima e cada ocorrência de R^0 é dada independentemente por um dos membros listados acima para R;

- 30 cada ocorrência de Z^b , que forma uma estrutura de formação de ponte entre dois átomos de silício, é independentemente selecionada do grupo consistindo em $(-\text{O}-)_{0,5}$, e $[-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_r\text{O}-]_{0,5}$, onde cada ocorrência de R^0 é independentemente dada por um dos membros listados acima para R;

- 35 cada ocorrência de Z^c , que forma uma estrutura cíclica com um átomo de silício, é independentemente dada por $-\text{O}(\text{R}^0\text{CR}^0)_r\text{O}-$ onde cada ocorrência de R^0 é dada independentemente por um dos membros listados acima para R;

cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e $(-\text{NR}-)$;

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

cada ocorrência de E é selecionada independentemente do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (-NR-);

5 cada ocorrência dos subscritos a, b, c, f, j, k, m, n, p, q, r, s, u, v, w, e z é dada independentemente por a é 0 a cerca de 7; b é 1 a cerca de 3; c é 1 a cerca de 6; f é 1 a cerca de 15, j é 0 a cerca de 1, mas j pode ser 0 somente se p é 1; k é 1 a 2, com a condição de que

se A é carbono, enxofre ou sulfonila, então (i) $a + b = 2$ e (ii) $k = 1$;

10 se A é fósforo, então $a + b = 3$ à menos que ambos (i) $c > 1$ e (ii) $b = 1$, em cujo caso $a = c + 1$; e se A é fósforo, então k é 2; m é 1 a cerca de 20, n é 1 a cerca de 20, p é 0 a 5, q é 0 a 6; r é 1 a 3; s é 1 a 3; u é 0 a 3; v é 0 a 3; w é 0 a 1 com a condição de que $u + v + 2w = 3$; z é 0 a cerca de 3; e com a condição de que cada uma das estruturas acima contenha pelo menos um grupo hidrolisável, Z^b ou Z^c , que é um grupo alcoxi difuncional.

15 Também dentro do escopo da invenção estão artigos de fabricação, particularmente pneus, fabricados a partir das composições de elastômero enchidas anteriores. A invenção oferece um meio para reduzir significativamente emissões de composto orgânico volátil (VOC) durante fabricação de borracha e aperfeiçoamento de acoplamento entre os polímeros orgânicos e materiais de enchimento inorgânicos.

20 As composições baseadas em silano organo funcional aqui descritas são úteis como agentes de acoplamento entre resinas elastoméricas (isto é, borrachas) e materiais de enchimento inorgânicos. As composições de silano organo funcionais são únicas em que a alta eficiência do grupo mercaptan pode ser utilizada sem efeitos colaterais prejudiciais tipicamente associados com o uso de mercapto silanos, tal como alta viscosidade de processamento, dispersão de material de enchimento menor que desejável, cura (queima) prematura, e odor. Estes benefícios são obtidos porque o grupo mercaptan é parte de um composto de alto ponto de ebulição que libera diol ou composto contendo poliidroxi superior com uso. A combinação de grupos mercapto livres e bloqueados nesta composição baseada em silano permite uma quantidade controlada de acoplamento para o polímero orgânico durante

25 a composição da borracha. Durante esta etapa de mistura não-produtiva, os grupos alcoxi silila cíclicos e/ou de ponte podem reagir com o material de enchimento e essencialmente somente os grupos mercaptan livres podem reagir com a borracha. Os grupos mercaptan bloqueados permanecem essencialmente inativos e são disponíveis para auxiliarem dispersão de material de enchimento inorgânico durante operação de composição de borracha.

30 Assim, uma quantidade controlada de acoplamento do material de enchimento ao polímero ocorre durante mistura pelo que minimizando a indesejável cura (queima) prematura e o indesejável aumento em viscosidade associado, enquanto promovendo as propriedades de

35

uso final tal como índice de reforço, que é um indicador de desgaste. Assim, pode-se obter melhores propriedades de borracha enchida curada tal como um balanço de alto módulo e resistência a abrasão, resultante da evitação ou diminuição de cura prematura.

5 As presentes composições baseadas em silano organo funcional proporcionam significantes vantagens sobre agentes de acoplamento tradicionais que encontram uso exten-
sivo nas indústrias de borracha e pneu. Estes silanos usualmente contêm um suas estruturas
10 moléculares três grupos alcoxi, por exemplo, grupos etoxi sobre cada átomo de silício, o que resulta na liberação de até três moles de álcool mono hidroxí simples, por exemplo, etanol para cada equivalente silano durante o processo de fabricação de borracha no qual o
15 silano acopla ao material de enchimento. A liberação de mono álcoois simples é uma grande desvantagem porque eles são inflamáveis e por isso possuem uma ameaça de fogo, e porque eles contribuem assim grandemente para emissões de composto orgânico volátil (VOC) e são por isso potencialmente perigosos para o ambiente.

15 As composições baseadas em silano organo funcional aqui descritas eliminam ou mitigam grandemente os problemas anteriores através de redução de emissões de mono
álcool volátil para somente um, menos de um, e mesmo essencialmente zero, moles de mono
20 álcool por equivalente silano. Elas realizam isto porque os grupos alcoxi silano são substituídos com álcoois poliidroxi, por exemplo, grupos de formação de ponte derivados de diol, e assim álcoois poliidroxi são liberados durante o processo de fabricação de borracha no
25 lugar de muito, ou aproximadamente todo, o mono álcool liberado. Dióis, por exemplo, tendo pontos de ebulição bem em excesso de temperaturas de processamento de borracha, não são vaporizados fora da borracha durante o processo de fabricação de borracha, como é o caso, por exemplo, com etanol, mas são retidos pela borracha onde eles migram para a superfície de sílica devido sua alta polaridade e tornam-se ligados por hidrogênio às superfícies
30 de materiais de enchimento silicosos como sílicas. A presença de dióis sobre superfícies de sílica conduz a ainda vantagens não obteníveis com etanol (devido sua volatilidade e ejeção durante o processo de composição de borracha) no subsequente processo de cura, no qual tal presença previne a superfície de sílica de ligação de curativos e pelo que interferindo com a cura. Silanos tradicionais não baseados em dióis requerem mais curativos para
35 balanço de perdas devido a ligação de sílica.

A adição de dióis baseados em hidrocarboneto à formulação de composição de borracha antes de e/ou simultânea com a adição de curativos é de vantagem para a eficiente utilização dos curativos, em particular, e substâncias polares, tais como, mas não limitado a, aminas, amidas, sulfenamidas, tiurams e guanidinas. Se dióis são exclusivamente adiciona-
35 dos na forma de silanos derivados de diol ou como dióis livres em combinação com os agentes de acoplamento silano, a polaridade dos dióis é de vantagem para o processo de composição de borracha. Estas substâncias polares tendem a migrar para a superfície de material

de enchimento devido a interações dipolo com o material de enchimento. Isto tende a tornar as mesmas indisponíveis dentro de matriz de polímero orgânico, onde suas funções incluem plastificação do elastômero material de enchimento e aceleração, ou retardo, das reações de cura. Os dióis baseados em hidrocarbonetos aperfeiçoam a função dos curativos através de interferência com sua tendência a ligação à superfície de sílica pelo que forçando os mesmos na matriz de borracha para desempenho de sua função. Os dióis baseados em hidrocarbonetos realizam isto por si próprios sendo muito polares, e pelo que através deles próprios ligando-se à superfície de material de enchimento, deixando menos ambiente para os curativos ligarem-se ao material de enchimento. Os dióis baseados em hidrocarboneto assim atuam como agentes de deslocamento de curativo a partir do material de enchimento.

A cadeia curta dos dióis baseados em hidrocarbonetos ainda aperfeiçoa sua função através de um efeito quelato. Em uma realização, o número de átomos de carbono entre os grupos hidróxido de Z^c e/ou Z^b aqui é importante e é definido pelo radical divalente $-O(R^0CR^0)_fO-$, onde cada ocorrência de f é 2 ou 3. Estas cadeias de dois ou três átomos de carbono entre os dois grupos OH do diol promovem a formação de anéis de 5 ou 6 membros quando ambos átomos de oxigênio se ligam a um átomos de silício comum dos silanos de Fórmulas (10) e (11). Esta ligação dual a um centro comum, conhecida, e aqui referida como o efeito quelato, aumenta a quantidade de grupo dialcoxi silila cíclico e inibe a formação de gel. Após reações com a sílica na etapa de composição de borracha, os dióis que foram liberados têm uma alta afinidade para o material de enchimento porque eles podem quelar com o átomo de silício ou metal sobre a superfície de material de enchimento pelo que aperfeiçoando sua habilidade para prevenir ligação dos curativos ao material de enchimento.

Os dióis baseados em hidrocarbonetos aqui usados são superiores a álcoois mono funcionais baseados em éter e/ou poliéter ou álcoois di-funcionais (dióis) porque a falta da funcionalidade éter dos dióis baseados em hidrocarbonetos evita os problemas tipicamente encontrados com éteres. Estes problemas incluem alta toxidez, sua tendência para espontânea formação de peróxido, e altos comprimentos de cadeia entre grupos OH. Formação espontânea de peróxido é um problema porque ela é de difícil prevenção e porque os peróxidos representam perigos de inflamabilidade. Além disso, peróxidos decompõem quando aquecidos para provimento de radicais livres que podem iniciar indesejadas reações secundárias nos polímeros de borracha. Estas reações secundárias incluem cura induzida por peróxido na qual cadeias de polímero são reticuladas. Isto pode conduzir a reticulação prematura, em excesso e variável durante ou antes de cura. O excesso de reticulação pode conduzir a propriedades inferiores na borracha, reticulação prematura pode conduzir a queima, e a variabilidade torna difícil fabricação de composição de borracha reproduzível e quaisquer artigos de fabricação derivados da mesma.

Os comprimentos de cadeias em excesso dos dióis contendo éter força quelação pelos dois grupos OH para envolver tamanhos de anel de pelo menos cerca de 8 átomos, que está bem além de ótimo 5 ou 6, acessível a dióis baseados em hidrocarboneto. Quelação envolvendo um grupo OH e um éter, que pode render os ótimos anéis de 5 ou 6 membros, não é tão forte quanto quelação com os dois grupos OH acessíveis para os dióis baseados em hidrocarboneto porque os grupos OH são mais ativos na formação de interações de ligação hidrogênio, que são chaves para ligação de dióis à superfície de material de enchimento.

Uma importante vantagem dos presentes silanos é que os subprodutos do processo de acoplamento de silano são eles próprios de utilidade em aperfeiçoamento de processo de composição de borracha, o valor das resultantes composições de borracha, e/ou quaisquer artigos de fabricação empregando as composições de borracha. Assim, os grupos mercaptan bloqueados dos silanos da presente invenção não somente retardam acoplamento de silano a polímero durante mistura mas também auxiliam na dispersão do material de enchimento no polímero durante mistura através de redução de habilidade dos óxidos de metais ou hidroxila de superfície formarem ligações hidrogênio entre partículas de material de enchimento, pelo que aperfeiçoando a facilidade e totalidade de dispersão de material de enchimento e retardando a reversão deste processo, por exemplo, reaglomeração de material de enchimento. Em adição, os dióis liberados dos átomos de silício de silano durante o processo de acoplamento ao material de enchimento não são justo perdidos como um produto de despejo, mas desempenham uma importante função de acompanhamento, especificamente, aperfeiçoamento de eficiência dos curativos, como descrito anteriormente.

Um resultado inesperado dos silanos organo funcionais da presente invenção são os longos tempos de queima para elastômeros enchidos não-curados contendo silanos (10) e (11). Os altos níveis de grupos de funcionalidade mercapto que estão presentes nestes silanos podem normalmente produzir tempos de cura muito curtos. Longos tempos de queima são desejáveis porque eles permitem a borracha não-curada ser misturada com os materiais de enchimento e outros ingredientes em um passe simples e em maiores temperaturas, o que facilita dispersão de material de enchimento e composição uniforme, sem geração de viscosidades altas e variáveis ou compostos parcialmente curados. Elastômeros enchidos não-curados com altas viscosidades são indesejáveis porque eles diminuem as taxas de extrusão e fabricação dos artigos. Se o composto de borracha não-curado é parcialmente curado antes de início de processo de moldagem, então as partículas de gel resultantes de reticulação prematura podem gerar defeitos e afetar negativamente uma ou mais das propriedades físicas do elastômero curado.

Em uso, pelo menos uma das composições silano organo funcionais que contêm grupos dilacoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloquea-

dos é misturada com o polímero orgânico antes, durante, ou após a composição do material de enchimento no polímero orgânico. Em uma realização, os silanos são adicionados antes ou durante a composição do material de enchimento no polímero orgânico porque estes silanos facilitam e aperfeiçoam a dispersão do material de enchimento. A quantidade total de silano presente na resultante composição de borracha deve ser cerca de 0,05 a cerca de 25 partes em peso por cem partes em peso de polímero orgânico (phr). Em uma outra realização, a quantidade de silano presente na borracha é de cerca de 1 a 10 phr. Materiais de enchimento podem ser usados em quantidades variando de cerca de 5 a cerca de 100 phr, mais preferivelmente de 25 a 80 phr.

Quando reação da mistura para acoplar o material de enchimento ao polímero é desejada, um agente de desbloqueio é adicionado à mistura para desbloquear as composições silano organo funcionais que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloqueados. O agente de desbloqueio pode ser adicionado em quantidades variando de cerca de 0,1 a cerca de 5 phr; mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. Se álcool ou água está presente na mistura (como é comum), um catalisador (por exemplo, aminas terciárias, ou ácidos de Lewis) podem ser usados para iniciar e promover a perda do grupo de bloqueio através de hidrólise ou alcoólise para liberar o correspondente mercapto silano. Alternativamente, o agente de desbloqueio pode ser um nucleófilo contendo um átomo de hidrogênio suficientemente instável de modo que este átomo de hidrogênio pode ser transferido para o sítio do grupo de bloqueio original para formar o mercapto silano. Assim, com uma molécula receptora de grupo de bloqueio, uma troca de hidrogênio a partir do nucleófilo pode ocorrer com o grupo de bloqueio do mercapto silano bloqueado para formar o mercapto silano e o correspondente derivado do nucleófilo contendo o grupo de bloqueio original. Esta transferência do grupo de bloqueio do silano para o nucleófilo pode ser dirigida, por exemplo, por uma maior estabilidade termodinâmica dos produtos (mercapto silano e nucleófilo contendo o grupo de bloqueio) em relação aos reagentes iniciais (composições silano organo funcionais que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloqueados e o nucleófilo). Por exemplo, se o nucleófilo fosse uma amina contendo uma ligação N-H, transferência do grupo de bloqueio das composições silano organo funcionais que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloqueados pode render o mercapto silano e uma de várias classes de amidas correspondendo ao tipo de grupo de bloqueio usado. Por exemplo, grupos de bloqueio carboxila desbloqueados por aminas podem render amidas, grupos de bloqueio sulfonila desbloqueados por aminas podem render sulfonamidas, grupos de bloqueio sulfinila desbloqueados por aminas podem render sulfonamidas, grupos de bloqueio fosfonila desbloqueados por aminas podem render fosfonamidas, e grupos bloqueio fosfinila desbloqueados por aminas podem render fosfinamidas. O

que é importante é que independente do grupo de bloqueio inicialmente presente sobre o silano de funcionalidade mercapto bloqueada dialcoxi cíclico e de formação de ponte e independente do agente de desbloqueio usado, as composições silano organo funcionais inicialmente substancialmente inativas (do ponto de vista de acoplamento ao polímero orgânico) que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloqueados são substancialmente convertidas no desejado ponto no procedimento de composição de borracha para o mercapto silano ativo. É notado que quantidades parciais do nucleófilo podem ser usadas (isto é, uma deficiência estequiométrica), se alguém fosse somente desbloquear parte das composições de silano organo funcionais que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto bloqueados para controlar o grau de vulcanização de uma específica formulação.

Água está tipicamente presente sobre o material de enchimento inorgânico como um hidrato ou ligada ao material de enchimento na forma de um grupo hidroxila. O agente de desbloqueio pode ser adicionado na embalagem curativa ou, alternativamente, em qualquer outro estágio no processo de composição como um componente simples. Exemplos de nucleófilos podem incluir quaisquer aminas primárias ou secundárias, ou aminas contendo ligações duplas C=N, tais como iminas ou guanidinas; com a condição de que as ditas aminas contenham pelo menos uma ligação N-H (nitrogênio – hidrogênio). Numerosos exemplos específicos de guanidinas, aminas, e iminas bem conhecidas na técnica, que são úteis como componentes curativos para borracha, são citados em Rubber Chemicals; J. Van Alphen; Plastics and Rubber Research Institute TNO, Delft, Holland; 1973. Alguns exemplos incluem: N,N'-difetil guanidina, N,N',N''-trifenil guanidina, N,N'-di-orto tolil guanidina, orto biguanida, hexa metileno tetramina, ciclo hexil etil amina, dibutil amina, e 4,4'-diamino difetil metano. Quaisquer catalisadores ácidos genéricos usados para transesterificar ésteres, tais como ácidos de Bronsted ou Lewis, podem ser usados como catalisadores.

A composição de borracha não precisa estar, mas preferivelmente é, substancialmente livre de siloxanos funcionalizados, especialmente aqueles do tipo mostrado na patente Australiana AU-A-10082/97, que é aqui incorporada por referência. Mais preferivelmente, a composição de borracha é livre de siloxanos funcionalizados.

Na prática, produtos de borracha vulcanizada com enxofre tipicamente são preparados através de mistura termo – mecânica de borracha e vários ingredientes em uma maneira semelhante a etapa seqüencial seguida por conformação e cura de borracha composta para formar um produto vulcanizado. Primeiro, a mistura mencionada anteriormente da borracha e vários ingredientes, tipicamente exclusivo de enxofre e aceleradores de vulcanização enxofre (coletivamente "agentes de cura"), a borracha(s) e vários ingredientes de composição de borracha são usualmente combinados em pelo menos um, e freqüentemente (no caso de pneus de baixa resistência de rolamento enchidos com sílica) dois, estágio(s)

de mistura termo-mecânica preparatória em apropriados misturadores. Tal mistura preparatória é referida como mistura não-produtiva ou etapas ou estágios de mistura não-produtivos. Tal mistura preparatória é usualmente conduzida em temperaturas na faixa de cerca de 140 a cerca de 200°C e freqüentemente na faixa de cerca de 150°C a cerca de 180°C.

Subseqüente a tais estágios de mistura preparatórios, em um estágio de mistura final, algumas vezes referido como um estágio de mistura produtivo, agente de desbloqueio (no caso desta invenção), agentes de cura, e possivelmente um ou mais ingredientes adicionais, são misturados com o composto ou composição de borracha, tipicamente em uma temperaturta na faixa de 50°C a 130°C, que é uma temperatura menor que aquelas utilizadas nos estágios de mistura preparatórios para prevenir ou retardar cura prematura da borracha curável com enxofre, que é algumas vezes referida como queima da composição de borracha.

A mistura de borracha, algumas vezes referida como um composto ou composição de borracha, tipicamente é deixada resfriar, algumas vezes após ou durante um processo de moagem em moinho intermediário, entre as várias etapas de mistura mencionadas anteriormente, por exemplo, para uma temperatura de cerca de 50°C ou menor.

Quando é desejado moldar e curar a borracha, a borracha é colocada no apropriado moede em cerca de pelo menos 130°C e até cerca de 200°C, que causará a vulcanização da borracha através de grupos mercapto sobre o mercapto silano e quaisquer outras fontes de enxofre livre na mistura de borracha.

Por mistura termo – mecânica, é pretendido que o compostode borracha, ou composição de borracha e ingredientes de composição de borracha, sejam misturados em uma mistura de borracha sob condições de alto cisalhamento onde ele autogenamente aquece como um resultado da mistura, primariamente devido a cisalhamento e fricção associada dentro de mistura de borracha no misturador de borracha. Várias reações químicas podem ocorrer em várias etapas nos processos de mistura e cura.

A primeira reação é uma reação relativamente rápida e é aqui considerada ocorrer entre o material de enchimento e o grupo alcoxi silano dos dialcoxi cíclico e/ou de formação de ponte silanos de funcionalidade mercapto bloqueada. Tal reação pode ocorrer em uma temperatura relativamente baixa, tal como, por exmeplo, cerca de 120°C. A segunda e terceira reações são aqui consideradas serem o desbloqueio do dialcoxi cíclico e/ou de formação de ponte silanos de funcionalidade mercapto bloqueada e a reação que ocorre entre a porção contendo enxofre do silano (após desbloqueio), e a borracha vulcanizável com enxofre em uma maior temperatura, por exemplo, acima de cerca de 140°C.

Uma outra fonte de enxofre pode ser usada, por exemplo, na forma de enxofre elementar como S₈. Um doador de enxofre é aqui considerado como um composto contendo

enxofre que libera enxofre livre, ou elementar, em uma temperatura em uma faixa de cerca de 140°C a cerca de 190°C. Tais doadores de enxofre podem ser, por exemplo, embora não limitado a, aceleradores de vulcanização poli sulfeto e organo silano poli sulfetos com pelo menos dois átomos de enxofre de conexão em sua ponte poli sulfeto. A quantidade de adição de fonte de enxofre livre para a mistura pode ser controlada ou manipulada como uma questão de escolha relativamente independentemente da adição da composição de dialcoxi cíclico e de formação de ponte silano de funcionalidade mercapto bloqueada.

Assim, por exemplo, a adição independente de uma fonte de enxofre pode ser manipulada através de quantidade de adição da mesma e através de seqüência de adição em relação a adição de outros ingredientes à mistura de borracha.

Em uma realização da presente invenção, uma composição de borracha é preparada através de um processo compreendendo as etapas seqüenciais de:

(a) mistura termo – mecânica, em pelo menos uma etapa de mistura preparatória, para uma temperatura de 140°C a 200°C, laternativamente para 140°C a 190°C, para um tempo de mistura total de 2 a 20, alternativamente 4 a 15 minutos, para tal etapa(s) de mistura:

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

ii) 5 a 100, preferivelmente 25 a 80, phr de material de enchimento em partículas, onde o material de enchimento preferivelmente contem de 1 a 85 por cento em peso de negro de fumo, e

iii) 0,05 a 20 partes em peso de material de enchimento de pelo menos um dialcoxi silano cíclico e/ou de formação de ponte da presente composição da invenção;

(b) subsequêntemente combinação com a mesma, em uma etapa de mistura termo – mecânica final em uma temperatura de 50°C a 130°C por um tempo suficiente para combinar a borracha, preferivelmente entre 1 a 30 minutos, mais preferivelmente 1 a 3 minutos, pelo menos um agente de desbloqueio em cerca de 0,05 a 20 partes em peso do material de enchimento e um agente de cura em 0 a 5 phr; opcionalmente, e,

(c) cura da dita mistura em uma temperatura na faixa de 130 a 200°C por cerca de 5 a 60 minutos.

O processo também pode compreender as etapas adicionais de preparação de uma montagem de um pneu ou borracha vulcanizável com enxofre com uma banda de rodagem compreendida pela composição de borracha preparada de acordo com esta invenção e vulcanizando a montagem em uma temperatura em uma faixa 130°C a 200°C.

Apropriados polímeros orgânicos e materiais de enchimento são bem conhecidos na técnica e são descritos em numerosos textos, dos quais dois exemplos incluem The

Vanderbilt Rubber Handbook, R.F. Ohm, ed.; R.T. Vanderbilt company, Inc., Norwalk, CT; 1990 e Manual For The Rubber Industry; T. Kempermann, S. Koch, J. Sumner, eds.; Bayer AG, Leverkusen, Germany, 1993. Exemplos representativos de apropriados polímeros incluem solução de borracha de estireno – butadieno (SSBR), borracha estireno – butadieno (SBR), borracha natural (NR), polibutadieno (BR), co- e terpolímeros de etileno – propileno (EP, EPDM), e borracha acrilonitrila – butadieno (NBR).

A composição de borracha é compreendida por pelo menos um elastômero baseado em dieno, ou borracha. Apropriados dienos conjugados são isopreno e 1,3-butadieno e apropriados compostos aromáticos vinila são estireno e alfa metil estireno. Assim, a borracha é uma borracha curável com enxofre. Tal elastômero baseado em dieno, ou borracha, pode ser selecionado, por exemplo, de pelo menos um de borracha cis-1,4-poliisopreno (natural e/ou sintética), e preferivelmente borracha natural), polimerização de emulsão preparada de borracha de copolímero de estireno / butadieno, polimerização de solução orgânica preparada de borracha estireno / butadieno, borracha 3,4-poliisopreno, borracha isopreno / butadieno, borracha de terpolímero de estireno / isopreno / butadieno, cis-1,4-polibutadieno, borracha vinil polibutadieno média (35-50 por cento de vinila), borracha vinil polibutadieno alta (50-75 por cento vinila), copolímeros de estireno / isopreno, polimerização de emulsão preparada de borracha de terpolímero de estireno / butadieno / acrilonitrila e borracha de copolímero de butadieno / acrilonitrila. Uma polimerização de emulsão derivada de estireno / butadieno (ESBR) pode ser usada tendo um teor de estireno relativamente convencional de 20 a 28 por cento de estireno ligado ou, para algumas aplicações, uma ESBR tendo um teor de estireno ligado de médio a relativamente alto, por exemplo, um teor de estireno ligado de 30 a 45 por cento. Polimerização de emulsão preparada de borrachas de terpolímero de estireno / butadieno / acrilonitrila contendo 2 a 40 por cento em peso de acrilonitrila ligada no terpolímero também são contempladas como borrachas baseadas em dieno para uso nesta invenção.

A polimerização de solução preparada de SBR (SSBR) tipicamente tem um teor de estireno ligado em uma faixa de 5 a 50, preferivelmente 9 a 36, por cento. Elastômero polibutadieno pode ser convenientemente caracterizado, por exemplo, por ter pelo menos 90 por cento em peso de teor de cis-1,4.

Exemplos representativos de apropriados materiais de enchimento incluem óxidos de metais, tais como sílica (pirogênica e precipitada), dióxido de titânio, silicato de alumínio e alumina, materiais silicosos, incluindo argilas e talco, e negro de fumo. Sílica precipitada, em partículas, é também algumas vezes usada para tal propósito, particularmente em conexão com um silano. Em alguns casos, uma combinação de sílica e negro de fumo é utilizada para materiais de enchimento de reforço para vários produtos de borracha, incluindo bandas de rodagem para pneus. Alumina pode ser usada sozinha ou em combinação com sílica. O

termo "alumina" pode ser descrito aqui como óxido de alumínio, ou Al_2O_3 . Os materiais de enchimento podem ser hidratados ou em forma anidra. Uso de alumina em composições de borracha é conhecido, ver, por exemplo, patente US 5 116 886 e EP 631 982.

As composições silano organo funcionais que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloqueados podem ser pré-misturados, ou pré-reagidos, com as partículas de material de enchimento ou adicionadas à mistura de borracha durante o processamento de material de enchimento e borracha, ou estágio de mistura. Se o silano e material de enchimento são adicionados separadamente à mistura de borracha durante a mistura de borracha e material de enchimento, ou estágio de processamento, é considerado que as composições silano organo funcionais que contêm grupos dialcoxi silila cíclicos e/ou de formação de ponte e grupos mercapto livres e bloqueados então acoplam in situ ao material de enchimento.

A composição de borracha vulcanizada deve conter uma quantidade suficiente de material de enchimento para contribuir com um módulo razoavelmente alto e alta resistência a rasgamento. O peso combinado do material de enchimento pode ser tão baixo como cerca de 5 a 100 phr, mas é mais preferivelmente de 25 a 85 phr.

Em uma realização da presente invenção, sílica precipitada é usada como o material de enchimento. O presente material de enchimento de sílica pode ser caracterizado por ter uma área de superfície BET, como medida usando gás nitrogênio, preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 m^2/g , e mais preferivelmente em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 m^2/g . O processo BET de medição de área de superfície é descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, página 304 (1930). A sílica tipicamente também pode ser caracterizada por ter um valor de absorção de ftalato de dibutila (DBP) em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 350, e mais usualmente de cerca de 150 a cerca de 300. Ainda, materiais de enchimento de sílica úteis, assim como os materiais de enchimento silicato de alumínio e alumina mencionados anteriormente, podem ser esperados terem uma área de superfície CTAB em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 220 m^2/g . A área de superfície CTAB é a área de superfície externa como avaliada por brometo de cetil trimetil amônio com um pH de 9. O processo é descrito em ASTM D 3849.

Área de superfície de porosidade de mercúrio é a área de superfície específica determinada por porosimetria de mercúrio. Para tal técnica, mercúrio é penetrado nos poros da amostra após um tratamento térmico para remoção de voláteis. Condições de montagem podem ser apropriadamente descritas como usando uma amostra de 100 mg; remoção de voláteis durante 2 horas a 105°C e pressão atmosférica ambiente; e faixa de medição de pressão ambiente a 2000 bar. Tal avaliação pode ser realizada de acordo com o processo descrito em Winslow, et al. em ASTM bulletin, p.39 (1959) ou de acordo com DIN 66133. Para uma tal avaliação, um CARLO-ERBA Porosimeter 2000 pode ser usado. A área de

superfície específica de porosidade de mercúrio média para o material de enchimento sílica selecionado deve estar em uma faixa de 100 a 300 m²/g.

Em uma realização, uma apropriada distribuição de tamanho de poro para a sílica, alumina e silicato de alumínio de acordo com tal avaliação de porosidade de mercúrio é aqui considerada ser: cinco por cento ou menos de seus poros tendo um diâmetro de menos que cerca de 10 nm; de cerca de 60 a cerca de 90 por cento de seus poros têm um diâmetro de cerca de 0 a cerca de 100 nm; de 10 a cerca de 30 por cento de seus poros tendo um diâmetro de cerca de 100 a cerca de 1000 nm; e de cerca de 5 a cerca de 20 por cento de seus poros têm um diâmetro maior que cerca de 1000 nm. Em uma segunda realização, a sílica pode ser esperada ter um tamanho de partícula último médio, por exemplo, na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,05 µm como determinado por microscopia eletrônica, embora as partículas de sílica possam ser mesmo menores, ou possivelmente maiores, em tamanho. Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser aqui consideradas para uso tais como aquelas disponíveis de PPG Industries sob a marca registrada HI-SIL, em particular, HI-SIL 210, 243, etc.; sílicas disponíveis de Rhone-Poulenc, por exemplo, ZEOSIL 1165MP; sílicas disponíveis de Degussa, por exemplo, VN2 e VN3, etc. e sílicas disponíveis de Huber, por exemplo, HUBERSIL 8745.

Onde é desejado para a composição de borracha, que contem ambos um material de enchimento silicosotal como sílica, alumina e/ou silicatos de alumínio e também pigmentos de reforço de negro de fumo, ser primariamente reforçada com sílica como o pigmento de reforço, é freqüentemente preferido que a razão em peso de tais materiais de enchimento silicosos para negro de fumo seja pelo menos 3/1 e preferivelmente pelo menos 10/1 e, assim, em uma faixa de 3/1 a 30/1. O material de enchimento pode compreender de cerca de 15 a cerca de 95 por cento em peso de sílica precipitada, alumina e/ou silicato de alumínio e, correspondentemente de cerca de 5 a cerca de 85 por cento em peso de negro de fumo, onde o negro de fumo tem um valor CTAB em uma faixa de cerca de 80 a cerca de 150. Alternativamente, o material de enchimento pode compreender de cerca de 60 a cerca de 95 por cento em peso da dita sílica, alumina e/ou silicato de alumínio e, correspondentemente, de cerca de 40 a cerca de 5 por cento em peso de negro de fumo. O material de enchimento silicoso e negro de fumo podem ser pré-combinados ou combinados juntos na fabricação da borracha vulcanizada.

A composição de borracha pode ser composta através de processos conhecidos na técnica de composição de borracha, tal como mistura de várias borrachas constituintes vulcanizáveis com enxofre com vários materiais aditivos comumente usados como, por exemplo, auxiliares de cura como enxofre, ativadores, retardadores e aceleradores, aditivos de processamento tais como óleos, resinas, por exemplo, resinas formadoras de pegajose, sílicas, plastificantes, materiais de enchimento, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ce-

ras, antioxidantes e antiozonantes, agentes peptizantes, e materiais de reforço como, por exemplo, negro de fumo e semelhantes. Dependendo do uso pretendido do material vulcanizável com enxofre e vulcanizado com enxofre (borrachas), os aditivos mencionados acima são selecionados e comumente usados em quantidades convencionais.

5 A vulcanização pode ser conduzida na presença de um adicional agente vulcanizante enxofre. Exemplos de apropriados agentes vulcanizantes de enxofre incluem, por exemplo, enxofre elementar (enxofre livre) ou agentes de vulcanização doadores de enxofre, por exemplo, um amino dissulfeto, polissulfeto polimérico ou adutos de enxofre – olefina, que são convencionalmente adicionados na etapa de mistura de composição de borracha,
10 produtiva, final. Os agentes vulcanizantes de enxofre (que são comuns na técnica) são usados, ou adicionados no estágio de mistura produtivo, em uma quantidade variando de cerca de 0,4 a cerca de 3 phr, ou mesmo, em algumas circunstâncias, até cerca de 8 phr, com uma faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 phr, e em alguns casos de cerca de 2 a cerca de 2,5 phr, sendo preferida.

15 Aceleradores de vulcanização, isto é, adicionais doadores de enxofre, também podem ser usados. Será apreciado que eles podem ser, por exemplo, do tipo, tal como, por exemplo, benzotiazol, dissulfeto de alquil tiuram, derivados de guanidina, e tiocarbamatos. Representativos de tais aceleradores são, por exemplo, mas não limitado a, mercapto benzotiazol, dissulfeto de tetra metil tiuram, dissulfeto de benzotiazol, difenil guanidina, ditiocarbamato de zinco, dissulfeto de alquil fenol, butil xantato de zinco, N-diciclo hexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-ciclo hexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-oxidietileno benzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difenil tiouréia, ditio carbamil sulfenamida, N,N-diisopropil benzotiazol-2-sulfenamida, zinco-2-mercapto toluimidazol, ditiobis-(N-metil piperazina), ditiobis-(N-beta hidroxil etil piperazina) e ditiobis(dibenzil amina). Outros doadores de enxofre adicionais incluem, por exemplo, derivados de morfolina e tiuram. Representativos de tais doadores incluem, por exemplo, mas não são limitados a, dissulfeto de dimorfolina, tetra sulfeto de dimorfolina, tetra sulfeto de tetra metil tiuram, benzotiazil-2,N-ditiomorfolida, tioplastos, hexa sulfeto de dipenta metileno tiuram e dissulfeto de caprolactam.

25 Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura requeridos para vulcanização e para aperfeiçoamento de propriedades do vulcanizado. Em uma realização, um sistema acelerador simples pode ser usado, isto é, um acelerador primário. Convencionalmente e preferivelmente, um acelerador(es) primário é usado em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr. Combinações de um acelerador primário e um secundário podem ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em menores quantidades (por exemplo, de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr) de modo a ativar e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Aceleradores de ação retardada podem ser usados. Retardadores de vulcanização também podem

ser usados. Apropriados tipos de aeleradores são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador é usado, o segundo acelerador é preferivelmente uma guanidina, ditiocarbamato ou composto tiuram.

5 Quantidades típicas de resinas formadoras de pegajosidade, se usadas, podem ser de cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, usualmente de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de auxiliares de processamento compreendem de cerca de 1 a cerca de 50 phr. Tais auxiliares de processamento podem incluir, por exemplo, óleos de processamento aromáticos, naftênicos e/ou parafínicos. Quantidades típicas de antioxidantes são de cerca de 1 a
10 cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos incluem, por exemplo, difenil-p-fenileno diamina e outros, por exemplo, aqueles mostrados no Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346. Quantidades típicas de antiozonantes, são de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de ácidos graxos, se usados, que podem incluir ácido esteárico, são de cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. Quantidades típicas de óxido de zinco são de cerca de 2 a
15 cerca de 5 phr. Quantidades típicas de cerdas são de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Frequentemente ceras microcristalinas são usadas. Quantidades típicas de peptizantes são de cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Peptizantes típicos incluem, por exemplo, penta cloro tiofenol e dissulfeto de dibenzamido difenila.

 As composições de borracha desta invenção podem ser usadas para vários propósitos. Por exemplo, elas podem ser usadas para vários compostos de pneus, solas de sapato e outros artigos industriais. Tais artigos podem ser construídos, conformados, moldados e curados através de vários processos conhecidos e convencionais como é facilmente visível para aqueles versados na técnica. Uma aplicação particularmente útil das presentes composições de borracha é para a fabricação de bandas de rodagem de pneus. Uma vantagem de
20 pneus, bandas de rodagem de pneus, ou outros artigos de fabricação derivados das presentes composições de borracha é que eles sofrem de menos emissões de VOC durante seu tempo de vida e uso como um resultado de terem sido fabricados de um composto de borracha que contém menos grupos etoxi silanos residuais que compostos de borracha da técnica conhecida e atualmente praticada. Isto é um resultado direto de se ter usado agentes de
25 acoplamento silano de funcionalidade dialcoxi em sua fabricação, os quais contêm menos ou essencialmente nenhum grupo etoxi sobre silício, em relação aos agentes de acoplamento silano da técnica atualmente conhecida e praticada. A falta ou redução de grupos etoxi silano nos agentes de acoplamento usados resulta em menos grupos etoxi residuais sobre silício após o artigo de fabricação ser produzido, do qual menos ou nenhum etanol pode ser
30 liberado por hidrólise dos grupos etoxi silano residuais através de exposição do artigo de fabricação a água durante uso.

 As presentes composições de borracha e os artigos de fabricação deriváveis das

mesmas como aqui descrito são novos em que ambos contêm etoxi ésteres não contendo silício e ésteres de dióis baseados em hidrocarboneto, assim como os dióis baseados em hidrocarboneto. Exemplos típicos de tais espécies contidas nas composições de borracha e artigos de fabricação aqui descritos incluem octanoato, hexanoato, decanoato, e/ou dodecanoato ésteres de dióis como propanodióis, pentano dióis, etileno glicol, e propileno glicol. Adicionais espécies podem incluir octanoato de etila, hexanoato de etila, decanoato de etila, e/ou dodecanoato de etila. Estas espécies possuem polaridades intermediárias entre aquelas dos polímeros de borracha e o material de enchimento, pelo que auxiliando a estabilizar as composições e artigos de fabricação a partir de reaglomeração de material de enchimento e a resultante degradação das propriedades e seus parâmetros de performance.

Todas as referências aqui citadas são aqui incorporadas na medida em que são relevantes para a presente invenção.

A invenção pode ser melhor entendida através de referência aos seguintes exemplos nos quais as partes e porcentagens são em peso a menos que de outro modo indicado.

Exemplos Comparativos 1-3

Exemplos comparativos 1-3 foram preparados através de mistura de 3-tiooctanoil propil etoxi silano e 3-mercaptopropil trietoxi silano na razão indicada na Tabela 1.

Tabela 1

Silano	Exemplo Comparativo 1	Exemplo Comparativo 2	Exemplo Comparativo 3
3-tiooctanoil propil trietoxi silano	100	92,7	85,4
1-mercaptopropil trietoxi silano	0	7,3	14,6

Exemplo 1

3-tiooctanoil propil trietoxi silano (1101 g; 3,03 moles) foi adicionado a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,98 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (816,6 g; 9,06 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (367 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (9,53 g) foi adicionado e a mistura foi aquecida para 100-120°C sob pressão atmosférica por várias horas.

Exemplo 2

3-tiooctanoil propil trietoxi silano (1101 g; 3,03 moles) foi adicionado a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,98 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (816,6 g; 9,06 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (367 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (10,7 g) foi adicionada e a mistura foi aquecida para 100-120°C sob pressão atmosférica por várias horas.

férica por várias horas.

Exemplo 3

3-tiooctanoil propil etoxi silano (1101 g; 3,03 moles) foi adicionado a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,98 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (816,6 g; 9,06 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (367 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (11,3 g) foi adicionado e a mistura foi aquecida a 100-120°C sob pressão atmosférica por várias horas.

Exemplo 4

3-tiooctanoil propil trietoxi silano (293,5 g; 0,81 mol) e 3-mercaptopropil trietoxi silano (32,6 g, 0,12 mol) foram adicionados a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,29 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (254,6 g; 4,04 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (112,7 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (0,73 g) foi adicionada. 439,8 gramas de produto foram recuperados.

Exemplo 5

3-tiooctanoil propil trietoxi silano (276,6 g; 0,76 moles) e 3-mercaptopropil trietoxi silano (69,2 g; 0,25 mol) foram adicionados a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,31 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (238,5 g; 2,65 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (137,9 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (1,13 g) foi adicionada.

Exemplo 6

Componente I foi preparado através de adição de 3-tiooctanoil propil trietoxi silano (541,1 g; 1,49 moles) a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,47 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (401,4 g; 4,45 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (185,9 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (3,5 g) foi adicionada. Componente II foi preparado através de adição de 3-mercaptopropil etoxi silano (250 g; 0,91 mol) a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,26 g) foi adicionado ao frasco de reação e 2-metil propano-1,3-diol (283 g; 3,14 moles) foi adicionado via funil de adição. O frasco foi aquecido a 50°C sob um vácuo de 50 torr. Etanol (126,7 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (1,24 g) foi adicionada. Em um frasco de fundo redondo foram combinados Componente I (145,2 g) e Componente II (54,8 g). A mistura foi agitada sob nitrogênio.

Exemplos Comparativos 4-6; Exemplos 7-12

Composições de borracha curadas na forma de placas (Exemplos Comparativos 4-6 empregando os silanos de Exemplos Comparativos 1-3, respectivamente, e Exemplos 7-

12 empregando os silanos de Exemplos 1-6, respectivamente) foram preparados e suas propriedades físicas e dinâmicas medidas.

Uma formulação SBR mde borracha – sílica típica foi usada como descrito abaixo na Tabela 2. Mistura foi realizada em um misturador de inter-mistura Krupp de 1550 mL. As cargas de silano foram de 8,2 phr.

Tabela 2:Formulação de Borracha / Silano – Sílica

<u>PHR</u>	<u>Componentes</u>
103,2	SSBR (Buna VSL 5525-1) – (Bayer AG)
25	BR (Budene 1207 – (Goodyear)
80	Sílica – Zeosil 1165MP, (Rhodia)
8,2	Silano de Exemplos Comparativos 1-3 e Exemplos 1-6
4,5	Óleo – Sundex 8125 (Sun Oil)
2,5	Óxido de zinco – Kadox 720C (ZincCorp.)
1,0	Ácido esteárico – Industrene R (Witco, Crompton)
2,0	6 PPD – Flexzone 7P (Uniroyal, Crompton)
1,5	Cera – Sunproof Improved (Niroyal, Crompton)
Ingredientes de Mistura Final	
1,4	Rubbermakers Sulfur 104, Harwick
1,7	CBS – Delac S (Uniroyal, Crompton)
2,0	DPG – (Uniroyal, Crompton)

O procedimento para preparação de uma mistura não-produtiva simples é apresentado na Tabela 3 abaixo.

10 Tabela 3:Procedimento de um passe; resfriamento com água @ 25°C, fator de enchimento de 68%:

<u>Etapa</u>	<u>Procedimento</u>
1	Adicionar polímeros, RDM (mistura com golpe) 60 segundos
2	Adicionar sílica 50%, todo silano, óleo, RDM 60 segundos
3	Adicionar restante sílica 50%, cera, RDM 90 segundos
4	Retirar pó, RDM 30 segundos
5	Adicionar ingredientes restantes, RDM 60 segundos
6	Retirar pó, RDM a 160-170°C (em aproximadamente 2 minutos) através de aumento de elocidade de rotor
7	Manter em 170°C (ou maior temperatura) por 8 minutos através de mudanças de velocidade sobre o misturador
8	Descarregar, folha de moinho de rolo @ 65-70°C para resfriar

O procedimento para preparação de mistura produtiva simples envolveu adição de enxofre e aceleradores (primário e secundário) em uma batelada mestre preparada como

oney @ 100°C									
ML1+4	59	62	64	64,38	64,52	65,36	62	64	65,22
Queima Mooney @ 135°C									
M _v	24	29	31	30,16	32,40	34,49	29	31,0	32,12
MS1+, t ₃ , minutos	8,5	6,1	5,0	7,4	7,3	7,0	7,3	6,0	6,3
MS1+, t ₁₈ , minutos	13,2	10,0	7,5	9,48	9,13	8,25	9,4	7,5	8,05
Reômetro de disco oscilante @ 149°C, 1° arco, 30 minutos cro- nômetro									
M _L , dNm	8,3	9,5	10,3	8,92	9,42	10,16	8,6	8,8	9,57
M _H , dNm	27,7	28,2	28,5	31,20	30,36	30,18	31,2	30,4	31,38
t _{s1} , minutos	4,6	4,3	3,5	4,68	4,54	4,25	4,3	3,5	4,04
t ₉₀ , minutos	15,4	14,2	11,1	9,69	9,39	8,76	8,7	7,3	7,98
M _H , dNm-M _L	19,4	18,7	18,2	22,28	20,94	20,02	22,6	21,6	21,80
Propriedades Físicas, curada t ₉₀ @ 149°C									
Dureza, Shore A	54	53	53	58	58	57	58	56	58
Módulo 25%, MPa	0,68	0,68	0,73	0,923	0,866	0,819	0,77	0,80	0,879
Módulo 100%, MPa	1,53	1,65	1,76	2,42	2,29	2,15	2,10	2,20	2,35
Módulo 300% , MPa	7,30	8,78	9,82	13,32	13,98	14,20	12,02	13,36	14,03
Tensão, MPa	22,2	22,6	23,1	21,78	20,36	19,03	22,0	21,7	19,98
RI 300/25	10,74	12,91	13,45	14,43	16,14	17,34	15,6	16,7	15,96
RI 300/100	4,78	5,32	5,58	5,50	6,10	6,60	5,7	6,1	5,97
Propriedades dinâmicas no estado curado									
Não-linearidade (0-10%) @ 60°C									
G', inicial, MPa				2,51	2,67	2,23	2,15	2,02	2,87
Delta G', MPa				1,06	1,19	0,84	0,79	0,69	1,35
G'' _{max} , MPa				0,29	0,33	0,25	0,233	0,205	0,32

tg delta _{max}				0,14	0,14	0,13	0,126	0,121	0,14
Viscoelasticidade de temperatura baixa									
tg delta, 0°C				0,54	0,55	0,54	0,568	0,560	0,55
tg delta, 60°C				0,13	0,13	0,12	0,119	0,113	0,12
G', 0°C, MPa				5,50	5,42	4,65	5,20	4,77	5,54
G', 60°C, MPa				1,92	1,92	1,72	1,72	1,69	1,96

Como mostrado pelos dados apresentados na Tabela 4, as composições de dialcoxi silano cíclico e/ou de formação de ponte organo funcionais da presente invenção (Exemplos 1-6) mostram performance equivalente ou aperfeiçoada enquanto mantendo os longos tempos de queima necessários para mistura, extrusão e fabricação de artigos. Estas composições silano também oferecem um significativo benefício em redução de quantidades de VOCs que são liberadas.

Exemplos Comparativos 7 e 8

Durante a composição de borracha, 3-tiooctanoil propil trietoxi silano (6,64 phr), 3-mercapto propil trietoxi silano (1,56 phr), e 2-metil-1,3-propanodiol (2,0 phr) foram adicionados, como descrito no procedimento de mistura de Tabela 3, para provimento de placa teste de Exemplo Comparativo 8. O elastômero enchido não-curado de Exemplo Comparativo 7, exibiu tempos de queima muitos curtos, como mostrado na Tabela 5, infra.

Exemplo 13

Tiooctanoil propil trietoxi silano (213 g) foi adicionado a um frasco de fundo redondo. Ácido sulfúrico (0,25 g) e trimetilol propano (235 g) foram adicionados ao frasco de reação. O frasco foi aquecido a 70°C sob um vácuo de 50 torr. O trimetilol propano fundiu e dissolveu. Etanol (80 g) foi coletado. Uma solução etanólica 21% de etóxido de sódio (0,97 g) foi adicionada e a mistura foi aquecida a 100-120°C sob pressão atmosférica por várias horas.

Exemplo 14

A um frasco de fundo redondo de 2 litros foram carregados 3-octanoil tio-1-propil trietoxi silano (602 gramas; 1,65 moles) e dietileno glicol (526 gramas; 4,96 moles). Uma quantidade catalítica (0,8 grama) de ácido para tolueno sulfônico (PTSA) foi então adicionada à mistura. O frasco de 2 litros com seus conteúdos foi então imediatamente colocado sobre um evaporador rotatório. Os conteúdos foram submetidos à evaporação rotatória usando uma bomba mecânica como uma fonte de vácuo, um sifão de gelo seco como um condensador, uma válvula de agulha como um regulador de fluxo entre o sifão de gelo seco e bomba de vácuo, e um banho de água aquecido como uma fonte dual de calor e flutuação. Evaporação rotatória foi iniciada com o banho de água em temperatura ambiente, a qual foi gradualmente elevada e então mantida em um máximo de 70°C. Evaporação rotatória foi

continuada até não mais condensação de etanol ser evidente no sifão de gelo seco. O tempo total de evaporação rotatória foi de 3,5 horas. A quantidade de etanol coletada no sifão (213 gramas; 4,63 moles) é consistente com 93% de transesterificação do grupo trietoxi silano sobre o silano de partida para funcionalidade DEG. Este produto reagente é designado

5 Silano A.

A um frasco de fundo redondo de 2 litros foram carregados 3-mercaptopropil trietoxi silano (238 gramas; 1,00 mol) e dietileno glicol (318,4 gramas; 3,00 moles). Uma quantidade catalítica (0,5 grama) de ácido p-tolueno sulfônico (PTSA) foi então adicionada à mistura. O frasco de litros com seu conteúdo foi então imediatamente colocado sobre um evaporador rotatório. O conteúdo foi submetido a evaporação rotatória usando uma bomba mecânica como uma fonte de vácuo, um sifão de gelo seco como um condensador, uma válvula de agulha como um regulador de fluxo entre o sifão de gelo seco e a bomba de vácuo, e um banho de água aquecido como uma fonte dual de calor e flutuação. Evaporação rotatória foi iniciada com o banho de água em temperatura ambiente, a qual foi gradualmente elevada e então mantida em um máximo de 64°C. Evaporação rotatória foi continuada até não mais condensação de etanol ser evidente no sifão de gelo seco. A quantidade de etanol coletada no sifão (133 gramas; 2,9 moles) é consistente com 97% de transesterificação do grupo trietoxi silano sobre o silano de partida a funcionalidade DEG. Este produto de reação é designado Silano B.

20 Em um frasco de fundo redondo de 100 mL equipado com um agitador mecânico foi carregado Silano A (85 gramas). Silano A foi agitado em temperatura ambiente e então lentamente Silano B (15 gramas) foi adicionado ao mesmo. Esta mistura de Silano A e B é designada Silano C.

Exemplo 15

25 Em um frasco de fundo redondo de 100 mL equipado com um agitador mecânico foi carregado Silano A (65 gramas). O Silano A foi agitado em temperatura ambiente e então lentamente Silano B (35 gramas) foi adicionado. A mistura de Silano A e B é designada Silano D.

Exemplo 16

30 A um frasco de fundo redondo de 2 litros foram carregados 3-octanoil tio-1-propil etoxi silano (234 gramas; 0,64 mol), 3-mercaptopropil trietoxi silano (76,7 gramas; 0,32 mol), e dietileno glicol (307 gramas; 2,89 moles). Uma quantidade catalítica (0,4 grama) de ácido p-tolueno sulfônico (PTSA) foi então adicionada à mistura. O frasco de 2 litros e seu conteúdo foi então imediatamente colocado sobre um evaporador rotatório. O conteúdo foi submetido a evaporação rotatória usando uma bomba mecânica como uma fonte de vácuo, um sifão de gelo seco como um condensador, uma válvula de agulha como um regulador de fluxo entre o sifão de gelo seco e a bomba de vácuo, e um banho de água aquecido como

uma fonte dual de calor e flutuação. Evaporação rotatória foi iniciada com o banho de água em temperatura ambiente, a qual foi gradualmente elevada e então mantida em um máximo de 96°C. Evaporação rotatória foi continuada até não mais condensação de etanol ser evidente no sifão de gelo seco. O tempo total de evaporação rotatória foi de 4 horas e 30 minutos. A quantidade de etanol coletada no sifão (129 gramas; 2,8 moles) é consistente com 97% de transesterificação do grupo trietoxi silano sobre o silano de partida a funcionalidade DEG. Este produto de reação é designado Silano E.

A Tabela 5 abaixo mostra as propriedades das placas testes de borracha curada de Exemplo Comparativo 8 e exemplos 17-19.

Tabela 5: Propriedades físicas e dinâmicas de composições de borracha curadas de exemplo Comparativo 8 e Exemplos 17-19:

Tabela 5

	Ex. Comp. 8	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19
Silano	Ex. Comp. 7	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16
Titulação de % de SH	2,5			
Viscosidade Mooney @ 100°C				
ML1+4	70,9	51,8	55,0	54,1
Queima Mooney @ 135°C				
M _v	44,97	24,72	26,67	26,67
MS1+, t ₃ , minutos	0,05	5,36	4,26	5,18
MS1+, t ₁₈ , minutos	10,25	7,43	6,10	7,25
Reômetro de disco oscilante @ 149°C, 1° arco, 30 minutos cronômetro				
M _L , dNm	8,42	7,57	8,82	8,34
M _H , dNm	30,63	30,38	30,66	30,69
t _{s1} , minutos	4,28	3,44	2,68	3,45
t ₉₀ , minutos	13,21	7,79	6,60	8,21
M _H , dNm-M _L	22,20	22,81	21,84	22,35
Propriedades Físicas, curada t ₉₀ @ 149°C				
Dureza, Shore A	53			
Elongação, %	351			
Módulo 25%, MPa	0,96			
Módulo 100%, MPa	2,54			
Módulo 300%, MPa	15,86			

Tensão, MPa	20,00			
RI 300/25	16,45			
RI 300/100	6,25			

- Embora a invenção tenha sido descrita com referência a um número de realizações exemplares, será entendido por aqueles versados na técnica que várias mudanças podem ser feitas e equivalentes podem ser substitutos para seus elementos sem se fugir do escopo da invenção. Em adição, muitas modificações podem ser feitas para adaptar uma particular
- 5 situação ou material aos ensinamentos da invenção sem se fugir de seu escopo essencial. Por isso, é pretendido que a invenção não seja limitada a qualquer particular realização exemplar aqui mostrada.



REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricação de uma composição de silano organo funcional possuindo funcionalidade mercaptan e funcionalidade mercaptan bloqueada, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

- 5 a) reação de pelo menos um reagente silano possuindo funcionalidade mercaptan ou funcionalidade mercaptan bloqueada e ainda possuindo pelo menos um grupo transesterificável com pelo menos um composto contendo poliidroxi sob condições de transesterificação para prover a dita composição de silano organo funcional; e, opcionalmente,
- 10 b) tratamento de parte ou toda a composição silano organo funcional resultante da etapa (a) para converter parte da funcionalidade mercaptan bloqueada, se ali presente, a funcionalidade mercaptan; ou para converter parte da funcionalidade mercaptan, se ali presente, a funcionalidade mercaptan bloqueada,
- a composição de silano organo funcional resultante de etapa (a) e/ou etapa (b) contendo pelo menos um silano organo funcional selecionado do grupo consistindo em:
- 15 (i) mercapto silano possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila e/ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
- (ii) mercapto silano bloqueado possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila e/ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
- (iii) dímero mercapto silano no qual os átomos de silício das unidades mercapto silano estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
- 20 (iv) dímero mercapto silano bloqueado no qual os átomos de silício das unidades mercapto silano bloqueadas estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
- 25 (v) dímero silano possuindo uma unidade mercapto silano o átomo de silício da qual está ligado ao átomo de silício de uma unidade mercapto silano bloqueada através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, cada unidade silano opcionalmente possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
- 30 (vi) oligômero mercapto silano no qual os átomos de silício de unidades mercapto silano adjacentes estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, as unidades mercapto silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,
- 35 (vii) oligômero mercapto silano bloqueado onde os átomos de silício de unidades mercapto silano bloqueadas adjacentes estão ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, as unidades mercapto silano terminais possuindo pelo menos

um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico, e

(viii) oligômero silano possuindo pelo menos uma unidade mercapto silano e pelo menos uma unidade mercapto silano bloqueada, os átomos de silício de unidades silano adajacentes sendo ligados uns aos outros através de um grupo dialcoxi de formação de ponte, as unidades silano terminais possuindo pelo menos um grupo hidroxi alcoxi silila ou um grupo dialcoxi silila cíclico,

com a condição de que,

onde a composição silano organo funcional resultante da etapa (a) contem um ou mais de (i), (iii) e (vi), a dita composição é combinada com um ou mais de (ii), (iv), (v), (vii) e (viii), e onde a composição silano organo funcional resultante da etapa (a) contem um ou mais de (ii), (iv) e (vii), a dita composição é combinada com um ou mais de (i), (iii), (v), (vi) e (viii).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o reagente silano possui 1 a 3 grupos alcoxi transesterificáveis e o composto contendo polihidroxi transesterificante é um diol.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o reagente silano possui 2 ou 3 grupos alcoxi transesterificáveis e o composto contendo polihidroxi transesterificante é um diol.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que todo o reagente silano possui funcionalidade mercaptan.

5. Processo de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que todo o reagente silano possui funcionalidade mercaptan bloqueada.

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que todo o reagente silano possui funcionalidade mercaptan.

7. Processo de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que todo o reagente silano possui funcionalidade mercaptan bloqueada.

8. Processo de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma porção do reagente silano contem funcionalidade mercaptan e a outra porção do reagente silano contem funcionalidade mercaptan bloqueada.

9. Processo de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma porção do reagente silano contem funcionalidade mercaptan e a outra porção do reagente silano contem funcionalidade mercaptan bloqueada.

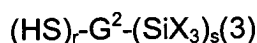
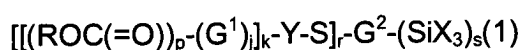
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa (a) é realizada empregando um silano possuindo funcionalidade mercaptan exclusivamente para prover pelo menos um de silanos organo funcionais (i), (iii) e (vi), etapa (a) é também realizada empregando um silano possuindo funcionalidade mercaptan bloqueada exclusivamente para prover pelo menos um de silanos organo funcionais (ii), (iv) e (vii) e a

seguir pelo menos um de silanos organo funcionais (i), (iii) e (vi) é combinado com pelo menos um de silanos organo funcionais (ii), (iv) e (vii) para prover uma composição organo silano contendo ambas, funcionalidades mercaptan e mecaptan bloqueada.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto contendo hidroxí é pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em glicerol, trimetilol etano, trimetilol propano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, manitol, galacticol e sorbitol.

12. Processo para a preparação de um silano organo funcional, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

a) reação de pelo menos um silano organo funcional selecionado do grupo consistindo em:



cada ocorrência de Y é independentemente selecionada de uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A}(=\text{E})$, onde o átomo (A) ligado a um heteroátomo insaturado (E) está ligado a um enxofre, que por sua vez está ligado por meio de um grupo G^2 a um átomo de silício;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo em grupos monovalentes e polivalentes derivados por substituição de alquila, alquenila, arila, ou aralquila onde G^1 pode ter de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que se G^1 é univalente, G^1 pode ser hidrogênio;

cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo em um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de alquila, alquenila, arila ou aralquila onde G^2 pode ter de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo consistindo em – Cl, –Br, RO–, RC(=O)O–, $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}$ –, R_2NO –, R_2N –, –R, onde cada R é como acima;

cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (–NR–);

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

cada ocorrência de E é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (-NR-);

cada ocorrência dos subscritos a, b, c, j, k, p, q, r, s, e z são independentemente dadas por a ser 0 a cerca de 7; b ser 1 a cerca de 3; c ser 1 a cerca de 6; j ser 0 a cerca de

5 1, mas j pode ser 0 somente se p é 1; k é 1 a 2, com as condições de que

se A é carbono, enxofre, ou sulfonila, então (i) $a + b = 2$ e (ii) $k = 1$;

se A é fósforo, então $a + b = 3$ à menos que ambos (i) $c > 1$ e (ii) $b = 1$, em cujo caso $a = c + 1$; e se A é fósforo, então k é 2; p é 0 a 5, q é 0 a 6; r é 1 a 3; s é 1 a 3; z é 0 a

10 cerca de 3 e com a condição de que cada uma das estruturas acima contem pelo menos um

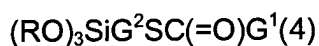
b) com pelo menos um composto contendo poliidroxi da fórmula genérica (6):



onde cada ocorrência de G^3 é um grupo hidrocarboneto de cerca de 1 a 15 átomos de carbono ou um grupo heterocarbono de cerca de 4 a cerca de 15 átomos de carbono
15 contendo um ou mais átomos de oxigênio etéricos e d é um inteiro de cerca de 2 a 8, sob condições de reação de transesterificação, parte ou todo do produto(s) da reação sendo opcionalmente tratado para converter funcionalidade mercaptan bloqueada, se presente, a funcionalidade mercaptan, ou para converter funcionalidade mercaptan, se presente, a funcionalidade mercaptan bloqueada.

20 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de ainda compreender:

a) reação, em um reator de filme fino, de um meio de reação de filme fino compreendendo pelo menos um silano de fórmula genérica:



25 $(RO)_3SiG^2SH(5)$

onde cada R é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contem de 1 a 18 átomos de carbono; G^2 é um grupo alquilenos de 1 a cerca de 12 átomos de carbono; e, G^1 é
30 um grupo alquila de 3 a cerca de 12 átomos de carbono, pelo menos um diol e, opcionalmente, catalisador de transesterificação, para prover mercapto silano bloqueado que contem um grupo dialcoxi com ponte e/ou cíclico, e subproduto mono álcool;

b) vaporização de subproduto mono álcool do filme fino para dirigir a reação;

c) opcionalmente, recuperação de subproduto mono álcool por condensação;

35 d) remoção parcial de grupos de bloqueio através de adição de uma base;

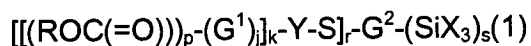
e) opcionalmente, remoção de subprodutos da etapa de desbloqueio;

f) recuperação de produto(s) de reação silano organo funcional; e,

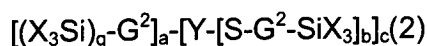
g) opcionalmente neutralizando o meio de reação para aperfeiçoar ali estabilidade de estocagem de produto(s) silano organo funcional.

14. Processo para a preparação de um silano organo funcional **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

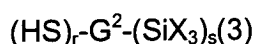
5 a) mistura de pelo menos um silano de funcionalidade mercapto bloqueada selecionado do grupo consistindo em:



e



10 com um silano de funcionalidade mercapto de fórmula química



onde cada ocorrência de Y é independentemente selecionada de uma espécie polivalente $(\text{Q})_z\text{A}(=\text{E})$, onde o átomo (A) ligado a um heteroátomo insaturado (E) está ligado a um enxofre, que por sua vez está ligado por meio de um grupo G^2 a um átomo de silício;

15 cada ocorrência de R é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono;

20 cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo em grupos monovalentes e polivalentes derivados por substituição de alquila, alquenila, arila, ou aralquila onde G^1 pode ter de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que se G^1 é univalente, G^1 pode ser hidrogênio;

25 cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo em um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de alquila, alquenila, arila ou aralquila onde G^2 pode ter de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo consistindo em – Cl, –Br, RO–, $\text{RC}(=\text{O})\text{O}-$, $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}-$, $\text{R}_2\text{NO}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, –R, onde cada R é como acima;

30 cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (–NR–);

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

cada ocorrência de E é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (–NR–);

35 cada ocorrência dos subscritos a, b, c, j, k, p, q, r, s, e z são independentemente dadas por a ser 0 a cerca de 7; b ser 1 a cerca de 3; c ser 1 a cerca de 6; j ser 0 a cerca de 1, mas j pode ser 0 somente se p é 1; k é 1 a 2, com as condições de que

se A é carbono, enxofre, ou sulfonila, então (i) $a + b = 2$ e (ii) $k = 1$;

se A é fósforo, então $a + b = 3$ à menos que ambos (i) $c > 1$ e (ii) $b = 1$, em cujo caso $a = c + 1$; e se A é fósforo, então k é 2; p é 0 a 5, q é 0 a 6; r é 1 a 3; s é 1 a 3; z é 0 a cerca de 3 e com a condição de que cada uma das estruturas acima contem pelo menos um grupo X hidrolisável;

b) reação de mistura de silanos da etapa (a) com um diol $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$ onde R^0 é independentemente dado por um dos membros listados acima para R, e f é 2 a cerca de 15, opcionalmente na presença de catalisador de transesterificação;

c) remoção de subproduto mono álcool; e,

d) opcionalmente, neutralização de catalisador de transesterificação protônico, se utilizado, com uma base.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura de reação é de cerca de 0°C a cerca de 150°C .

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura de reação é de cerca de 30°C a cerca de 90°C .

17. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura de reação é de cerca de 0,1 a cerca de 2000 mmHg. De pressão absoluta.

18. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pressão de reação é de cerca de 1 a cerca de 80 mmHg de pressão absoluta.

19. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a razão molar de cerca de 0,1 mol a cerca de 3,0 moles de diol per alcoxi silila no silano é empregada.

20. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma razão molar de cerca de 0,1 a cerca de 2,5 moles de diol para triálcoxi silano é empregada.

21. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser realizado na presença de um solvente inerte.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente inerte é selecionado do grupo consistindo em tolueno, xileno, hexano, butano, éter dietílico, dimetil formamida, sulfóxido de dimetila, tetra cloreto de carbono, cloreto de metileno, e suas misturas.

23. Processo de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o filme é formado em um dispositivo evaporador de filme em queda.

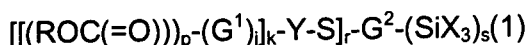
24. Processo de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o filme é formado em um dispositivo evaporador de filme enxugado.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de

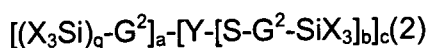
que o filme é formado em uma coluna de destilação.

26. Processo para preparação de silano organo funcional **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

a) reação de pelo menos um silano mercapto funcional selecionado do grupo consistindo em:



e



onde cada ocorrência de Y é independentemente selecionada de uma espécie polivalente (Q)_zA(=E), onde o átomo (A) ligado a um heteroátomo insaturado (E) está ligado a um enxofre, que por sua vez está ligado por meio de um grupo G² a um átomo de silício;

cada ocorrência de R é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, alquila reto, cíclico ou ramificado que pode ou não conter insaturação, grupos alquenila, grupos arila, e grupos aralquila, onde cada R, outro que não hidrogênio, contém de 1 a 18 átomos de carbono;

cada ocorrência de G¹ é independentemente selecionada do grupo consistindo em grupos monovalentes e polivalentes derivados por substituição de alquila, alquenila, arila, ou aralquila onde G¹ pode ter de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que se G¹ é univalente, G¹ pode ser hidrogênio;

cada ocorrência de G² é independentemente selecionada do grupo consistindo em um grupo divalente ou polivalente derivado por substituição de alquila, alquenila, arila ou aralquila onde G² pode ter de 1 a 30 átomos de carbono;

cada ocorrência de X é independentemente selecionada do grupo consistindo em – Cl, –Br, RO–, RC(=O)O–, R₂C=NO–, R₂NO–, R₂N–, –R, onde cada R é como acima;

cada ocorrência de Q é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (–NR–);

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

cada ocorrência de E é independentemente selecionada do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, e (–NR–);

cada ocorrência dos subscritos a, b, c, j, k, p, q, r, s, e z são independentemente dadas por a ser 0 a cerca de 7; b ser 1 a cerca de 3; c ser 1 a cerca de 6; j ser 0 a cerca de 1, mas j pode ser 0 somente se p é 1; k é 1 a 2, com as condições de que

se A é carbono, enxofre, ou sulfonila, então (i) a + b = 2 e (ii) k = 1;

se A é fósforo, então a + b = 3 à menos que ambos (i) c > 1 e (ii) b = 1, em cujo caso a = c + 1; e se A é fósforo, então k é 2; p é 0 a 5, q é 0 a 6; r é 1 a 3; s é 1 a 3; z é 0 a cerca de 3 e com a condição de que cada uma das estruturas acima contém pelo menos um

grupo X hidrolisável, com pelo menos um diol $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)\text{OH}$ onde R^0 é independentemente dado por um dos membros listados acima para R, e f é 2 a cerca de 15, opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação;

b) opcionalmente, remoção de subproduto mono álcool da mistura de reação resultante da etapa (a);

c) transesterificação de pelo menos um silano mercapto funcional de $(\text{HS})_r\text{-G}^2\text{-(SiX}_3)_s(3)$

onde cada ocorrência de G^2 , X, r, e s é como indicado acima, e com a condição de que pelo menos um de X seja um grupo hidrolisável, com pelo menos um diol de estrutura $\text{HO}(\text{R}^0\text{CR}^0)_f\text{OH}$ onde f e R^0 são como definidos acima, opcionalmente, na presença de catalisador de transesterificação;

d) opcionalmente, remoção de subproduto mono álcool da mistura de reação resultante de etapa (c);

e) mistura de silano(s) produto de etapa (a) com silano(s) produto da etapa (c) para prover uma mistura possuindo uma quantidade predeterminada de grupos mercaptan e mercaptan bloqueado;

f) opcionalmente, neutralização de mistura produto de etapa (e) com uma base se um catalisador prótico foi utilizado.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o silano organo funcional é pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em 2-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) etil éster de ácido tioacético; 3-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido tioacético; 3-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido tiobutírico; 3-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-1,1-dimetil butoxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-4-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi] butoxi}-4-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercapto propil)-4-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi] butoxi}-4-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido undecanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercapto propil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido heptanotióico; S-[3-(2-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercapto propil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilepan-2-il) propil] éster de ácido heptanotióico; 3-{2-[3-((3-mercapto propil) metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-propionil sulfanil propil)-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi] propoxi} silaniloxi)-2-metil propoxi]-5-metil-[1,3,2] dioxasilepan-2-il} propil éster de áci-

do tiopropiônico; 3-{2-[3-((3-mercaptopropil) metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-octanoil sulfanil propil)-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi] propoxi} silaniloxi)-2-metil propoxi]-5-metil-[1,3,2]-dioxasilepan-2-il} propil éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metilsilaniloxi]-2-metil propoxi} metil-(3-octanoil sulfanil propil) silaniloxi)-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi}-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi)-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) silaniloxi]-2-metil propoxi}-(3-mercaptopropil)-(3-hidroxi-2-metil propoxi) silaniloxi)-2-metil propoxi}-(3-hidroxi-2-metil propoxi) silanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido dimetil tio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido dimetil ditio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-{2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido dimetil ditio carbâmico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de O-etil éster de ácido tiocarbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de etil éster de ácido trítio carbônico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido ditio butírico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-{2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido ditio butírico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido dietil ditio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-{2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2]-dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido dietil ditio carbâmico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-{2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido N-metil tio butirimídico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de ácido N-metil tio butirimídico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de O,O'-dietil éster de ácido tiofosfórico; O'-propil éster de S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-{2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2] dioca silinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de O-etil éster de ácido tiofosfórico; O'-propil éster de S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-{2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-

2-metil propoxi} metilsilanil) propil] éster de O-etil éster de ácido ditio fosfórico; S"-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de S,S'-dietil éster de ácido trítio fosfórico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de dietil éster de ácido tetratio fosfórico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de dietil éster de ácido tetratio fosfórico; 3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil éster de etil éster de ácido tetratio fosfórico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de S-etil éster de ácido metil fosfono ditióico; e, S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido dimetil fosfino tióico, e suas misturas.

28. Processo de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o silano orgânico funcional é pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-bis-(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) silaniloxi]-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil)-(3-hidroxi-2-metil propoxi) silaniloxi]-2-metil propoxi)-(3-hidroxi-2-metil propoxi) silanil) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido octanotióico; 3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4,4,6-trimetil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi]-1,1-dimetil butoxi}-4,4,6-trimetil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido octanotióico; S-[3-(2-{3-[2-(3-mercaptopropil)-4-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi] butoxi}-4-metil-[1,3,2] dioxasilinan-2-il) propil] éster de ácido undecanotióico; S-[3-((3-hidroxi-2-metil propoxi)-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi} metil silanil) propil] éster de ácido heptanotióico; S-[3-(2-{3-[(3-hidroxi-2-metil propoxi)-(3-mercaptopropil) metil silaniloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilepan-2-il) propil] éster de ácido heptanotióico; 3-(2-{3-[(3-mercaptopropil) metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-propionil sulfanil propil)-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi] propoxi} silaniloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilepan-2-il) propil éster de ácido tiopropiônico; e 3-(2-{3-[(3-mercaptopropil) metil-{2-metil-3-[5-metil-2-(3-octanoil sulfanil propil)-[1,3,2] dioxasilinan-2-iloxi] propoxi} silaniloxi]-2-metil propoxi}-5-metil-[1,3,2] dioxasilepan-2-il) propil éster de ácido octanotióico e suas misturas.

29. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 1.

30. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 2.

5 31. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 8.

32. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 9.

10 33. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 10.

34. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 12.

35. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 13.

15 36. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 14.

37. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 25.

20 38. Composição de silano organo funcional, **CHARACTERIZADA** pelo fato de resultar do processo da reivindicação 26.

RESUMO

"PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE SILANOS ORGANO FUNCIONAIS"

5 É provido um processo para preparação de silanos organo funcionais, inclusive de dímeros e oligômeros, nos quais silanos individuais possuem ambas, funcionalidade mercaptan livre e bloqueada ou particulares misturas dos silano organo funcionais possuem ambas, funcionalidade mercaptan livre e bloqueada. Os silanos organo funcionais e misturas de silanos são úteis, inter alia, como agentes de acoplamento para composições elastoméricas, por exemplo, formulações de borracha empregadas na fabricação de pneus, onde eles exibem um desejável balanço de baixa queima e boas propriedades de performance.