



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

(21) PI 0720721-2 A2



* B R P I 0 7 2 0 7 2 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 21/12/2007
(43) Data da Publicação: 01/04/2014
(RPI 2256)

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

(54) Título: POLISSULFETOS DE NÚCLEO CÍCLICO SILADOS, SUA PREPARAÇÃO E USO NO CAMPO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 28/12/2006 US 11/647.901

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

(72) Inventor(es): Antonio Chaves, Eric R. Pohl, Prashant Joshi, Richard W. Cruse, W. Michael York

(74) Procurador(es): Alexandre Ferreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007026296 de 21/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/085455de 17/07/2008

“POLISSULFETOS DE NÚCLEO CÍCLICO SILADOS, SUA PREPARAÇÃO E USO NO CAMPO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS”

O presente pedido é direcionado a uma invenção a qual foi desenvolvida conforme um acordo de pesquisa conjunta, dentro do sentido de 35 U.S.C §103 (c). O acordo de pesquisa conjunta de 7 de maio de 2001, conforme emendado entre Continental AG e General Electric Company, em nome de GE Advanced Materials, Silicones Division, atualmente Momentive Performance Materials Inc.

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

O presente pedido é relacionado aos seguintes pedidos, depositados na precisa data inclusa, com as descobertas de cada um dos pedidos sendo incorporadas por referência aqui nas suas totalidades:

Pedido Americano No. de Série 11/617.683, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Tire Compositions And Components Silated Cyclic Core Polysulfides”.

Pedido Americano No. de Série 11/617.649, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Tire Compositions And Components Containing Free-Flowing Filler Compositions”.

Pedido Americano No. de Série 11/617.678, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Tire Compositions And Components Free-Flowing Filler Compositions”.

Pedido Americano No. de Série 11/617.663, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Tire Compositions And Components Containing Silated Core Polysulfides”.

Pedido Americano No. de Série 11/617.659, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Tire Compositions And Components Containing Blocked Mercaptosilane Coupling Agent”.

Pedido Americano No. de Série 11/648.460, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Free-Flowing Filler Composition And Rubber Composition Containing Same”.

Pedido Americano No. de Série 11/647.903, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Free-Flowing Filler Composition And Rubber Composition Containing Same”.

Pedido Americano No. de Série 11/647.780, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Blocked Mercaptosilane Coupling Agents, Process For Making And Uses In Rubber”.

Pedido Americano No. de Série 11/648.287, requerido na precisa data inclusa, intitulado “Silated Core Polysulfides, Their Preparation and Use In Filled Elastomer Compositions”.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere de um modo geral às composições de polissulfetos de núcleo cíclico silado, aos processos para a sua preparação e composições de borracha compreendendo as mesmas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Agentes de acoplamento contendo enxofre usados para elastômeros preenchidos

com minerais envolvem silanos nos quais dois grupos alcoxissililalquil são ligados, cada um a uma extremidade de uma cadeia de átomos de enxofre. Os dois grupos alcoxissilil são ligados à cadeia de átomos de enxofre por dois fragmentos de hidrocarboneto similares, e na maioria dos casos, idênticos. As estruturas de silano gerais há pouco descritas, de agora em diante referidas como “bispolissulfetossilanos simples” geralmente contêm uma cadeia de três grupos metileno como as duas unidades de hidrocarboneto no meio. Na maioria dos casos, a cadeia de metileno é mais curta, contendo somente um ou dois metilenos por cadeia. O uso desses compostos é primariamente como agente de acoplamento para elastômeros preenchidos com minerais. Esses agentes de acoplamento funcionam pela ligação química de sílica ou outros enchimentos minerais ao polímero quando usado em aplicações de borracha. O acoplamento é efetuado pela formação de ligações químicas entre o enxofre do silano e o polímero e por hidrólise dos grupos alcoxissilil e a subsequente condensação com grupos hidroxila de sílica. A reação do enxofre de silano com o polímero ocorre quando as ligações S-S são quebradas e o fragmento resultante é adicionado ao polímero. Uma única ligação ao polímero ocorre para cada grupo silil ligado à sílica. Esta ligação contém uma única ligação C-S e/ou S-S relativamente fraca que forma a ligação fraca entre o polímero e a sílica. Sob elevado estresse, essas únicas ligações C-S e/ou S-S podem quebrar e, deste modo, contribuir para o desgaste do elastômero preenchido.

O uso dos agentes de acoplamento de polissulfetossilanos no preparo de borracha é bem conhecido. Esses silanos contêm dois átomos de silício, cada um dos quais sendo ligados a um grupo de hidrocarboneto dissubstituído, e três outros grupos dos quais pelo menos um e removível do silício por hidrólise. Dois tais grupos de hidrocarboneto, cada um com um grupo silil ligado, são ainda ligados a cada extremidade de uma cadeia de pelo menos dois átomos de enxofre. Deste modo, essas estruturas contêm dois átomos de silício e uma única cadeia contínua de átomos de enxofre de comprimento variável.

Polissulfetossilanos de núcleo de hidrocarboneto que apresentam um núcleo molecular central isolado do silício na molécula por ligações enxofre-enxofre são conhecidos na técnica. Polissulfetossilanos contendo um núcleo que é um grupo aminoalquil separado do átomo de silício por um único enxofre e um grupo de polissulfeto e onde o grupo polissulfeto é ligado ao núcleo em um átomo de carbono secundário também são conhecidos na técnica. Assim como fragmentos do núcleo nos quais somente dois grupos polissulfeto são ligados ao núcleo.

Quando os grupos polissulfeto são ligados diretamente a um núcleo aromático, a reatividade com o polímero (borracha) é reduzida. O núcleo aromático é estericamente grande, o que inibe a reação. Composições nas quais os polissulfetos são ligados diretamente aos fragmentos cíclicos alifáticos derivados por vinilcicloexeno contêm mais de um núcleo silado e formam grandes anéis. O núcleo de cicloexil é estericamente mais impedido

do que o núcleo aromático e é menos reativo. Embora essas composições possam formar mais de uma ligação enxofre na borracha polimérica para cada ligação do agente de acoplamento à sílica através do grupo silil, sua eficácia é baixa devido à baixa reatividade.

5 A baixa reatividade é devido à ligação do polissulfeto ao carbono secundário da estrutura central cíclica. O posicionamento do grupo de polissulfeto não é ótimo para a reação com os aceleradores e a reação com o polímero.

10 A presente invenção supera as deficiências das composições anteriormente mencionadas envolvendo agentes de acoplamento de silano de várias formas. Os silanos da presente invenção aqui descritos não estão limitados a dois grupos silil nem a uma cadeia dos átomos de enxofre. De fato, a arquitetura molecular na qual múltiplas cadeias de polissulfeto são orientadas em uma configuração não-colinear (isto é, ramificada, no sentido de que os pontos de ramificação ocorrem na estrutura de carbono interconectando as cadeias de polissulfeto) é nova.

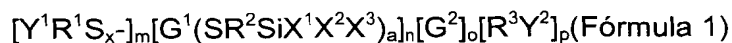
15 Os silanos da presente invenção têm vantagens sobre as da técnica anterior fornecendo um meio para vários pontos de ligação de enxofre ao polímero por ponto de silício ligado ao enchimento. Os silanos aqui descritos podem ser assimétricos em relação aos grupos nas duas extremidades das cadeias de enxofre. Os grupos silil, ao invés de ocorrerem nas extremidades da molécula, tendem a ocorrer mais centralmente e são quimicamente ligados ao núcleo cíclico através de ligações carbono-carbono, carbono-enxofre e carbono-silício. As ligações carbono-enxofre das ligações tioéster (sulfeto) são mais estáveis do
20 que as ligações enxofre-enxofre dos grupos dissulfeto ou polissulfeto funcionais. Esses grupos tioéster são conseqüentemente menos propensos a reagir com os aceleradores e agentes de cura ou a se decompor quando submetidos a elevado cisalhamento ou temperaturas normalmente associadas com a mistura e cura dos compostos de borracha. A ligação tioéster
25 também fornece uma via sintética conveniente para fazer os silanos da presente invenção. O núcleo cíclico também contém vários grupos polissulfeto que são ligados ao anel através de um grupo alquilenos de cadeia linear divalente. A ligação do grupo polissulfeto ao carbono primário do grupo alquilenos diminui significativamente o impedimento estérico do núcleo, e aumenta a reatividade dos polissulfetos com o polímero. Além disso, o núcleo cíclico orienta
30 essas cadeias de alquilenos contendo os grupos polissulfeto longes umas das outras para reduzir ainda mais o impedimento estérico próximo dos grupos polissulfeto. Essa distinção é o que permite que a sílica seja e permaneça ligada (através do intermédio de uma sequência de ligações químicas covalentes) ao polímero em vários pontos usando os silanos da presente invenção.

35 Os exemplos aqui apresentados demonstram que os silanos da presente invenção conferem um equilíbrio desejável de propriedades físicas (desempenho para composições elastoméricas preenchidas com mineral) e melhores características de desgaste aos artigos

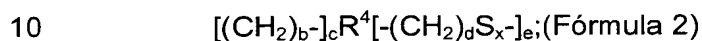
produzidos a partir desses elastômeros. Melhorias na resistência à rolagem também são aparentes para os elastômeros usados nas aplicações de pneus.

RESUMO DA INVENÇÃO

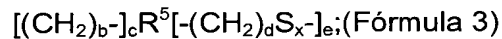
Em uma primeira modalidade da presente invenção, novos polissulfetos de núcleo cíclico silado da presente invenção podem ser representados pela Fórmula (1)



em que cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada de espécie de hidrocarboneto ou heterocarbono cíclicas polivalentes com de 1 a cerca de 30 átomos de carbono e contendo um grupo polissulfeto representado pela Fórmula (2)



cada ocorrência de G^2 sendo independentemente selecionada de uma espécie de hidrocarboneto ou heterocarbono cíclica polivalente de 1 a cerca de 30 átomos de carbono e contendo um grupo polissulfeto representado pela Fórmula (3)



cada ocorrência de R^1 e R^3 sendo independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que inclui cadeias de grupos alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil ramificados e lineares nos quais um átomo de hidrogênio foi substituído com um grupo Y^1 ou Y^2 ;

cada ocorrência de Y^1 e Y^2 é independentemente selecionada de, porém não limitada, a silil ($-SiX^1X^2X^3$), alcóxi ($-OR^6$), hidrogênio, ácido carboxílico ($-C(=O)OH$), éster ($-C(=O)OR^6$, no qual R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e inclui grupos cadeia alquil, alquenil, aril ou aralquil lineares ou ramificados, e semelhantes;

cada ocorrência de R^2 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que inclui grupos de cadeia alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil lineares ou ramificados;

cada ocorrência de R^4 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto cíclico polivalente de 1 a 28 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio igual à soma de $a + c + e$, e incluem grupos alquil, alquenil, alquinil, aril e aralquil cíclicos e policíclicos, nos quais $a + c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos, ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que foi obtido por substituição de átomos de hidrogênio igual à soma de $a + c + e$;

cada ocorrência de R^5 é independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto cíclico polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono que foi obtido pela substituição de átomos de hidrogênio igual à soma de $c + e$, e incluem grupos alquil, alquenil, alquinil, aril e aralquil cíclicos e policíclicos, nos quais $c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos, ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono

que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio iguais á soma de c + e;

cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada de grupos hidrolisáveis consistindo de -Cl, -Br, -OH, -OR⁶ e R⁶C(=O)O-, em que R⁶ é qualquer grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e inclui grupos alquil, alquenil, aril ou aralquil ramificados ou lineares;

cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, os membros listados acima para R⁶, os membros listados acima para X^1 e -Osi contendo grupos que resultam da condensação de silanóis;

cada ocorrência dos subscritos a, b, c, d, e, m, n, o, p e x é independentemente dada por a sendo de 1 até cerca de 3; b sendo de 1 até cerca de 5; c sendo de 1 até cerca de 3; d sendo de 1 até cerca de 5; e sendo de 1 até cerca de 3; m sendo de 1 até cerca de 100, n sendo de 1 até cerca de 15; o sendo de 0 até cerca de 10; p sendo de 1 até cerca de 100, e x sendo de 1 até cerca de 10.

Em uma segunda modalidade da presente invenção, um processo para a preparação da composição de polissulfeto de núcleo cíclicosilado compreendendo a reação de um hidrocarboneto cíclico ou de heterocarbonos cíclicos contendo grupos vinil com um tioácido, o grupo acil é removido, e os grupos mercapto reagem com base e um hidrocarboneto silano contendo halogênio e finalmente base, enxofre e hidrocarboneto substituído contendo halogênio.

De acordo com uma terceira modalidade da presente invenção, uma composição de borracha é fornecida compreendendo (a) uma composição de polissulfeto central cíclica silada com a fórmula geral:



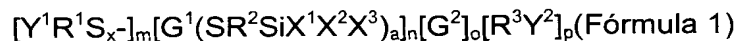
em que Y¹, R¹, G¹, R², X¹, X², X³, G², R³, Y², a, o, p, x, m e n têm os significados anteriormente estabelecidos; (b) um enchimento inorgânico; e (c) uma borracha.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

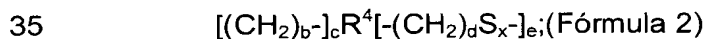
Fig. 1 mostra a análise de HPLC do produto do Exemplo 1.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA PRESENTE INVENÇÃO

Os novos polissulfetos de núcleo cíclico silados da presente invenção são representados pela Fórmula (1)

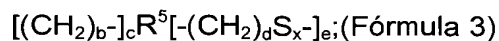


em que cada ocorrência de G¹ é independentemente selecionada de espécies de hidrocarboneto ou de heterocarbono cíclicas polivalentes com de 1 até cerca de 30 átomos de carbono e contendo um grupo polissulfeto representado pela Fórmula (2)



cada ocorrência de G² sendo independentemente selecionada de uma espécie de hidrocarboneto ou heterocarbono cíclica polivalente de 1 a cerca de 30 átomos de carbono e

contendo um grupo polissulfeto representado pela Fórmula (3)



5 cada ocorrência de R^1 e R^3 sendo independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que inclui cadeias de grupos alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil ramificadas e lineares nas quais um átomo de hidrogênio foi substituído com um grupo Y^1 ou Y^2 ; cada ocorrência de Y^1 e Y^2 sendo independentemente selecionada de, porém não limitada, a silil ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$), alcóxi ($-\text{OR}^6$), hidrogênio, ácido carboxílico ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$), éster ($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^6$, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e inclui grupos de cadeia alquil, alquenil, aril ou aralquil lineares ou ramificados, e semelhantes;

10 cada ocorrência de R^2 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que inclui grupos de cadeia alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil lineares ou ramificados;

15 cada ocorrência de R^4 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto cíclico polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio igual à soma de $a + c + e$, e incluem grupos alquil, alquenil, alquinil, aril e aralquil cíclicos e policíclicos, nos quais $a + c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos, ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que foi obtido por substituição de átomos de hidrogênio igual à soma de $a + c + e$;

20 cada ocorrência de R^5 é independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto cíclico polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono que foi obtido pela substituição de átomos de hidrogênio igual à soma de $c + e$, e incluem grupos alquil, alquenil, alquinil, aril e aralquil cíclicos e policíclicos, nos quais $c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos, ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio iguais à soma de $c + e$;

25 cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada de grupos hidrolisáveis consistindo de $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$ e $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, em que R^6 é qualquer grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e inclui grupos alquil, alquenil, aril ou aralquil ramificados ou lineares;

30 cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, os membros listados acima para R^6 , os membros listados acima para X^1 e $-\text{OSi}$ contendo grupos que resultam da condensação de silanóis; cada ocorrência dos subcritos a , b , c , d , e , m , n , o , p e x é independentemente dada por a sendo de 1 até cerca de 3; b sendo de 1 até cerca de 5; c sendo de 1 até cerca de 3; d sendo de 1 até cerca de 5; e sendo de 1 até cerca de 3; m sendo de 1 até cerca de 100, n sendo de 1 até cerca de 15; o sendo de 0 até cerca de 10; p sendo de 1 até cerca de 100, e x sendo de 1 até cerca de 10.

O termo "heterocarbono", conforme aqui utilizado, se refere a qualquer estrutura de

hidrocarbonetona qual a estrutura de ligação carbono-carbono é interrompida pela ligação aos átomos de nitrogênio e/ou oxigênio, ou nas quais a estrutura de ligação carbono-carbono é interrompida pela ligação aos grupos de átomos contendo enxofre, nitrogênio e/ou oxigênio, tais como cianurato (C_3N_3). Fragmentos de heterocarbono também se referem a qualquer hidrocarboneto no qual um hidrogênio ou dois ou mais hidrogênios ligados ao carbono são substituídos com um átomo de enxofre, oxigênio ou nitrogênio, tal como uma amina primária ($-NH_2$), e oxo ($=O$) e semelhantes.

Deste modo, R^4 e R^5 incluem, porém não estão limitados, a hidrocarbonetos alifáticos cíclicos, e/ou policíclicos polivalentes alifáticos que podem ser substituídos com grupos alquil, alquenil, alquinil, aril e/ou aralquil; heterocarbono polivalente cíclico e/ou policíclico opcionalmente contendo qualquer funcionalidade através de átomos de oxigênio, cada um dos quais sendo ligados a dois átomos de carbono separados, funcionalidade polissulfeto, nos quais o grupo polissulfeto ($-S_x-$) está ligado a dois átomos de carbono separados em G^1 ou G^2 para formar um anel, funcionalidade amina terciária através de átomos de nitrogênio, cada um dos quais sendo ligados a três átomos de carbono separados, grupos ciano (CN) e/ou grupos cianurato (C_3N_3); hidrocarbonetos aromáticos; e arenos derivados pela substituição dos aromáticos anteriormente mencionados com grupos alquil, alquenil, alquinil, aril e/ou aralquil lineares ou ramificados.

Conforme aqui utilizado, "alquil" inclui grupos alquil lineares, ramificados e cíclicos; "alquenil" inclui qualquer grupo linear, ramificado ou cíclico contendo uma ou mais duplas ligações carbono-carbono, onde o ponto de substituição pode estar ou em uma dupla ligação carbono-carbono ou em outro local no grupo; e "alquinil" inclui qualquer grupo alquinil linear, ramificado ou cíclico contendo uma ou mais triplas ligações carbono-carbono e opcionalmente também uma ou mais duplas ligações carbono-carbono da mesma forma, onde o ponto de substituição pode ser ou em uma tripla ligação carbono-carbono, uma dupla ligação carbono-carbono ou em outro local no grupo. Exemplos de alquis incluem, porém não estão limitados, a metil, etil, propil, isobutil. Exemplos de alquenis incluem vinil, porém não estão limitados a propenil, alil, metalil, etilidenil norbornano, etilidenil norborneno e etilideno norbornenil. Alguns exemplos de alquinis incluem, porém não estão limitados, a acetilenil, propargil e metilacetilenil.

Conforme aqui utilizado, "aril" inclui qualquer hidrocarboneto aromático a partir do qual um átomo de hidrogênio tenha sido removido; "aralquil" inclui qualquer um dos grupos alquil anteriormente mencionados nos quais um ou mais átomos de hidrogênio tenham sido substituídos ela mesma quantidade de substituintes aril semelhantes e/ou diferentes (conforme aqui definido); e "arenil" inclui qualquer um dos grupos aril anteriormente mencionados no qual um ou mais átomos de hidrogênio tenham sido substituídos pela mesma quantidade de substituintes alquil semelhantes e/ou diferentes (conforme aqui definido). Alguns

exemplos de aris incluem, porém não estão limitados, a fenil e naftalenil. Exemplos de aralquis incluem, porém não estão limitados, a benzil e fenetil, e alguns exemplos de arenis incluem toлил e xilil.

Conforme aqui utilizado, "alquil cíclico", "alquenil cíclico" e "alquenil cíclico" também incluem estruturas cíclicas bicíclicas, tricíclicas e superiores, assim como as estruturas cíclicas anteriormente mencionadas adicionalmente substituídas com grupos alquil, alquenil e/ou alquinil. Exemplos representativos incluem, porém não estão limitados, a norbornil, norbornenil, etilnorbornil, etilnorbornenil, cicloexil, etilcicloexil, etilcicloexenil, cicloexilcicloexil e ciclododecatrienil, e semelhantes.

Exemplos representativos de X^1 incluem, porém não estão limitados, a metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, fenóxi, benzilóxi, hidróxi, cloro e acetóxi. Exemplos representativos de X^2 e X^3 incluem os exemplos representativos listados acima para X^1 , assim como hidrogênio, metil, etil, propil, isopropil, sec-butil, fenil, vinil, cicloexil e alquis de cadeia linear superiores, tais como butil, hexil, octil, lauril e octadecil, e semelhantes.

Exemplos representativos de R^1 , R^2 e R^3 incluem os alquis de cadeia linear terminais ainda substituídos terminalmente na outra extremidade, tais 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, tais como $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_u\text{CH}(\text{CH}_3)-$, onde u é de zero a 17; a estrutura derivável de cloreto de metalila, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; qualquer uma das estruturas deriváveis de divinilbenzeno, tais 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 denota um anel benzeno dissubstituído; qualquer uma das estruturas deriváveis de dialiléter, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; 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, tais 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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -norbornil-, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -cicloexil; qualquer um dos dirradicais obteníveis de norbornano, cicloexano, ciclopentano, tetraidrodiciclopentadieno ou ciclododeceno pela perda de dois átomos de hidrogênio; as estruturas deriváveis de limoneno, $-\text{CH}_2\text{CH}(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_9)\text{CH}_3$, onde a notação C_6H_9 denota isômeros do anel cicloexano trissubstituído sem substituição na posição 2; qualquer uma das estruturas contendo monovinil deriváveis de trivinilcicloexano, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel cicloexano trissubstituído; qualquer uma das estruturas monoinsaturadas deriváveis de mirceno contendo um $\text{C}=\text{C}$ trissubstituído, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}$

tetrassulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-2-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etil; trissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etil; dissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etil; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)fenil]etil; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)natil]etil; trissulfeto de bis-2-[4-(4-dietoximetilsilil-2-tiabutil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etil; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etil; disulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etil; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)ciclododecil]etil; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano.

Em outra modalidade da presente invenção, as Fórmulas (1), (2) e (3) são descritas, em que cada ocorrência de R^1 e R^3 são independentemente selecionadas de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 5 átomos de carbono que incluem grupos de cadeias alquílicas tipo alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil ramificadas ou lineares, nos quais um átomo de hidrogênio foi substituído com um grupo Y^1 ou Y^2 ; cada ocorrência de Y^1 e Y^2 é escolhida independentemente de silil ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$); cada ocorrência de R^2 é um hidrocarboneto de cadeia linear representado por $-(\text{CH}_2)_f$, onde f é um número inteiro de cerca de 1 até cerca de 5; cada ocorrência de R^4 é escolhida independentemente de um fragmento de hidrocarboneto cíclico polivalente de 5 até cerca de 12 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio iguais à soma de $a + c + e$, e inclui alquil, aril e arenil cíclicos nos quais $a + c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos; cada ocorrência de R^5 é escolhida independentemente de um fragmento de hidrocarboneto cíclico polivalente de 5 até cerca de 12 átomos de carbono que foi obtido pela substituição de átomos de hidrogênio iguais à soma de $a + c$, e incluem alquil, aril e arenil cíclicos nos quais $a + c - 1$ hidrogênios foram substituídos;

cada ocorrência de X^1 é escolhida independentemente do grupo de grupos hidrolisáveis consistindo de $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$, nos quais R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 5 átomos de carbono, e inclui grupos alquil, alquenil, aril ou aralquil de cadeia ramificada ou linear; cada ocorrência de X^2 e X^3 é escolhida independentemente tomada do grupo consistindo dos membros listados acima para R^6 , dos membros listados acima contendo grupos X^1 e $-\text{Osi}$ que resultam da condensação dos silanóis; cada ocorrência dos subscritos a , b , c , d , e , f , m , n , o , p e x é independentemente dada por a é de 1 até cerca de 2; b é 1

até cerca de 3; c é 1; d é 1 até cerca de 3; e é 1. f é 0 até cerca de 5. m é 1, n é 1 até cerca de 10; o é 0 até cerca de 1; p é 1, e x é 1 até cerca de 6.

Em outra modalidade, de 30 a 99 por cento em peso do polissulfeto de núcleo cíclico silado da presente invenção é misturado com 70 a 1 por cento em peso de outro silano, incluindo os silanos da estrutura representada na Fórmula (4)



em que cada ocorrência de R^1 e R^3 são escolhidas independentemente de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 até cerca de 20 átomos de carbono que inclui grupos alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil ramificados ou de cadeia linear, nos quais um átomo de hidrogênio foi substituído independentemente com um grupo $-SiX^1X^2X^3$, em que X^1 é escolhido independentemente do conjunto de grupos hidrolisáveis consistindo de $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^6$ e $R^6C(=O)O-$, em que R^6 é qualquer grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e inclui um grupo alquil, alquenil, aril ou aralquil de cadeia linear ou ramificada, e X^2 e X^3 são escolhidos independentemente tomados do grupo consistindo de hidrogênio, dos membros listados acima para R^6 , dos membros listados acima para X^1 e $-OSi$ contendo grupos que resultam da condensação dos silanóis. Exemplos representativos do silano descrito pela Fórmula 4 estão listados na Patente Americana 3.842.111 e incluem dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil); trissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil); tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil), pentassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil); dissulfeto de bis-(3-dietoximetilsililpropil); dissulfeto de bis-(3-etoxidimetilsililpropil); dissulfeto de bis-(trietoxissililmetil); dissulfeto de bis-(4-trietoxissililbenzil); dissulfeto de bis-(3-trietoxissililfenil) e semelhantes.

A ligação do enxofre a um grupo metileno em R^4 e R^5 é necessária porque o grupo metileno mitiga interações estéricas excessivas entre o silano e o enchimento e polímero. Dois grupos metileno sucessivos mitigam interações estéricas ainda mais e também adicionam flexibilidade à estrutura química do silano, deste modo aumentando a sua capacidade de ajustar as restrições posicionais e de orientação impostas pelas morfologias das superfícies tanto da borracha quanto do enchimento na interfase, a nível molecular. A flexibilidade do silano se torna crescentemente importante conforme a quantidade de átomos de silício e enxofre ligados a G^1 e G^2 aumenta de 3 para 4 ou mais. Estruturas nas quais o grupo polissulfeto está diretamente ligado aos átomos de carbono secundários e terciários, estruturas do anel, especialmente estruturas aromáticas, são rígidas e estericamente impedidas. Os aceleradores e curativos podem não se orientar prontamente por si só com o grupo polissulfeto para afetar a reação e o polissulfeto de núcleo cíclico silado pode não prontamente orientar a si próprio para encontrar sítios de ligação disponíveis na sílica e no polímero. Isto poderia tender a deixar os grupos de enxofre não-ligados ao polímero, reduzindo deste modo a eficiência pela qual o princípio de ligações múltiplas do silano ao polímero através de

vários grupos enxofre no silano é efetuado.

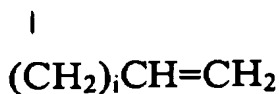
O uso de um grupo sulfeto para ligar o grupo silil ao núcleo, $-S-R^2SiX^1X^2X^3$, fornece uma forma conveniente e barata de ligar o grupo silil ao núcleo. O grupo sulfeto é menos reativo do que os grupos polissulfeto da presente invenção, e conseqüentemente é menos propenso a ser quebrado durante a cura das borrachas contendo os polissulfetos de núcleo cíclico silados. A ligação sulfeto do grupo silil ao núcleo também torna mais fácil a síntese de moléculas com diferentes comprimentos de R^2 em relação a R^1 e R^3 e conseqüentemente para otimizar a estrutura química dos polissulfetos de núcleo cíclico silado para obter uma ligação entre o enchimento inorgânico, tal como sílica, e a borracha.

A função dos outros silanos na mistura é ocupar sítios na superfície da sílica os quais ajudam a dispersão da sílica e o acoplamento com o polímero.

PROCESSO PARA PREPARAR POLISSULFETOS DE NÚCLEO CÍCLICO SILADOS

Em outra modalidade da presente invenção, os polissulfetos de núcleo cíclico silado são preparados (a) pela reação de um tioácido com a estrutura $R^6C(=O)SH$ com um hidrocarboneto contendo ligações duplas reativas; (b) o desbloqueio do grupo mercapto usando um doador de prótons; (c) a reação do mercaptano intermediário no passo b com uma base e a seguir um hidrocarboneto silano contendo halogênio; (d) a reação do mercaptossilano intermediário do passo c com uma base e enxofre; (e) a reação do intermediário no passo d com um hidrocarboneto substituído ou não-substituído contendo um grupo de saída selecionado de cloro, bromo ou iodo.

A estrutura do hidrocarboneto contendo duplas ligações reativas no passo (a) pode ser representada pela estrutura química mostrada na Fórmula (5)



(Fórmula 5)

em que cada ocorrência é descrita acima e os subscritos g, h e i são independentemente dados pelo fato de que g é de cerca de 0 a 3; h é de 0 até cerca de 3; e i é de 0 até cerca de 3.

O reagente de radical livre inclui agentes oxidantes que são capazes de converter o ácido tiocarboxílico a um radical do ácido tiocarboxílico, isto é, $R^6C(=O)S\bullet$, e incluem, porém não estão limitados, a oxigênio, peróxidos, hidroperóxidos e semelhantes.

As espécies doadoras de prótons são qualquer heterocarbono ou heterocarbono substituído contendo hidrogênio que seja capaz de reagir com o éster do ácido tiocarboxílico intermediário no passo (c) para gerar um mercaptano desbloqueado. Exemplos representativos dessas espécies doadoras de hidrogênio incluem alcoois, tais como metanol, etanol,

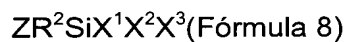
álcool isopropílico, propanol e semelhantes; amins tais como amônia, metilamina, propilamina, dietanolamina e semelhantes; mercaptanos, tais como propilmercaptanos, butilmercaptano e semelhantes.

5 A estrutura do hidrocarboneto substituído ou não-substituído contendo um grupo de saída usado no passo (e) é representada pelas Fórmulas (6) e (7)



em que cada ocorrência de Y^1 , Y^2 , R^1 e R^2 são conforme anteriormente definido e Z é selecionado do grupo Cl, Br e I.

10 A estrutura do hidrocarbonetossilano contendo halogênio usada no passo (c) é representada pela Fórmula (8)



em que cada ocorrência de R^2 , X^1 , X^2 e X^3 são conforme anteriormente definido e Z é selecionado do grupo Cl, Br e I.

15 A reação pode ser executada na presença ou ausência de solventes orgânicos, incluindo metanol, etanol, álcool isopropílico, tetraidrofurano, éter dietílico, hexanos, ciclohexano, tolueno, xilenos e semelhantes.

USO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA

20 Em uma modalidade da presente invenção, uma composição de borracha compreendendo:

- (a) o polissulfeto de núcleo cíclico silado da presente invenção (Fórmula 1);
- (b) o enchimento inorgânico; e,
- (c) borracha.

25 Em outra modalidade da presente invenção, uma composição de borracha curada compreendendo:

- (a) o polissulfeto de núcleo cíclico silado da presente invenção (Fórmula 1)r;
- (b) o enchimento inorgânico;
- (c) borracha;
- (d) curativos; e,
- 30 (e) opcionalmente outros aditivos.

As borrachas úteis com os agentes de acoplamento descritos aqui incluem borrachas vulcanizáveis de enxofre incluindo homopolímeros e copolímeros de dieno conjugados e copolímeros de pelo menos um dieno conjugado e um composto vinil aromático. Polímeros orgânicos adequados para preparação de composições de borracha são bem conhecidos na técnica e estão descritos em vários livros texto incluindo The Vanderbilt Rubber Handbook. Ohm, R.F., R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1990 e no Manual for the Rubber Industry. Kemperman, T e Koch, S. Jr., Bayer AG, LeverKusen, 1993.

35

Um exemplo de um polímero adequado para uso aqui é a solução preparada de borracha estireno-butadieno (sSBR). Em uma modalidade da invenção, a solução de sSBR preparada tem um conteúdo de estireno ligado na faixa de cerca de 5 até cerca de 50 por cento em peso. Em outra modalidade da invenção, a solução de sSBR preparada tem um conteúdo de estireno ligado em uma faixa de cerca de 9 até cerca de 36 por cento em peso. Outros polímeros úteis incluem emulsão preparada de borracha de estireno-butadieno (eSBR), borracha natural (NR), copolímeros de etileno-propileno e terpolímeros (EP, EPDM), borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR), polibutadieno (BR) e assim por diante.

Em outra modalidade, a composição de borracha é compreendida de pelo menos um elastômero à base de dieno, ou borracha. Dienos conjugados adequados incluem, porém não estão limitados, ao isopreno e 1,3-butadieno e compostos vinil aromáticos adequados incluem, porém não estão limitados, ao estireno e alfa-metilestireno. Polibutadieno pode ser caracterizado como existindo primariamente em cerca de 90% em peso, na forma cis-1,4-butadieno, porém outras composições também podem ser usadas para os propósitos aqui descritos.

Sendo assim, a borracha é uma borracha curável de enxofre. Tal elastômero à base de dieno, ou borracha, pode ser selecionado, por exemplo, a partir de pelo menos um dentre borracha cis-1,4-poliisopreno (natural e/ou sintética), borracha de copolímero de estireno/butadieno preparada por polimerização de emulsão, borracha de estireno/butadieno preparada por polimerização em solução orgânica, borracha de 3,4-poliisopreno, borracha de isopreno/butadieno, borracha de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, borracha de vinil polibutadieno média (35 a 50 por cento de vinil), borracha de polibutadieno com elevada quantidade de vinil (50 – 75 por cento de vinil), copolímeros de estireno/isopreno, borracha de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparada por polimerização em emulsão e borracha de copolímero de butadieno/acrilonitrila. Em uma modalidade da invenção, um derivado de estireno/butadieno preparado por polimerização (eSBR) com um conteúdo de estireno relativamente convencional de cerca de 20 até cerca de 28 por cento de estireno ligado é usada. Em outra modalidade, um eSBR com um conteúdo de estireno ligado de médio a relativamente alto de cerca de 30 até cerca de 45 por cento pode ser usado.

As emulsões de borrachas de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparada por polimerização contendo de cerca de 2 até cerca de 40 por cento em peso de acrilonitrila ligada no terpolímero também são contempladas como borrachas à base de dieno para uso nessa invenção.

Um enchimento particulado pode também ser adicionado às composições elásticas reticuláveis da presente invenção incluindo enchimentos de silício, negro de carbono e assim por diante. Os materiais de enchimento úteis aqui incluem, porém não estão limi-

tados, aos óxidos metálicos tais como sílica (pirogênica e/ou precipitada), dióxido de titânio, aluminossilicato e alumina, barros e talco, negro de carbono e assim por diante.

Sílica particulada precipitada é também algumas vezes usada para tais propósitos, particularmente quando a sílica é usada juntamente com um silano. Em alguns casos, uma
5 combinação de sílica e negro de carbono é utilizada para reforçar os enchimentos para vários produtos de borracha, incluindo bandas de rodagem para pneus. Alumina pode ser usada ou sozinha ou em combinação com sílica. O termo alumina pode ser descrito aqui como óxido de alumínio ou Al_2O_3 . Os enchimentos podem ser desidratados ou estar na forma anidra.

10 O(s) polissulfeto silano(s) de núcleo cíclico silado podem ser pré-misturados ou pré-reagidos com as partículas de enchimento, ou adicionadas à mistura de borracha durante os estágios de processamento de borracha e enchimento, ou de mistura. Se os polissulfeto silanos de núcleo cíclico silados e os enchimentos forem adicionados separadamente à mistura de borracha durante a mistura de borracha e enchimento, ou o estágio de processamento,
15 é considerado que o(s) polissulfeto silano(s) de núcleo cíclico silado então se combina de modo *in situ* com o enchimento.

A composição de borracha vulcanizada deve conter uma quantidade suficiente de enchimento para contribuir com um razoável elevado módulo e elevada resistência ao rasgamento. Em uma modalidade da presente invenção, o peso combinado do enchimento pode ser tão baixo quanto cerca de 5 até cerca de 100 partes em peso por cem partes de
20 borracha (phr). Em outra modalidade, o peso combinado do enchimento é de cerca de 25 até cerca de 85 phr e pelo menos uma sílica precipitada é usada como um enchimento. A sílica pode ser caracterizada por ter uma área de superfície BET, conforme medido usando gás nitrogênio, na faixa de cerca de 40 até cerca de 600 m^2/g . Em outra modalidade da invenção,
25 a sílica tem uma área de superfície BET em uma faixa de cerca de 50 até cerca de 300 m^2/g . O método BET de medição da área superficial é descrito em Journal of the American Chemical Society, Volume 60, página 304 (1930). A sílica tipicamente pode ser caracterizada por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) em uma faixa de cerca de 100 até cerca de 350, e mais comumente de cerca de 150 até cerca de 300. Além disso pode-se
30 esperar que a sílica, assim como a alumina e o aluminossilicato anteriormente mencionado, possa ter uma área de superfície CTAB em uma faixa de cerca de 100 até cerca de 220. A área de superfície CTAB é a área da superfície externa conforme avaliado por brometo de cetiltrimetilamônio com um pH de cerca de 9. O método é descrito em ASTM D 3849.

35 A área superficial de porosidade de mercúrio é a área superficial específica determinada pelo porosímetro de mercúrio. Usando este método, o mercúrio penetra nos poros da amostra depois de um tratamento térmico para remover os voláteis. As condições de ajuste podem ser adequadamente descritas como usando uma amostra de 100 mg; remoção

dos voláteis durante 2 horas a 105 °C e em pressão atmosférica ambiente; faixa de medição de pressão de ambiente até 2000 bar. Tal avaliação pode ser efetuada de acordo com o método descrito em Winslow, Shapiro no boletim ASTM, p.39 (1959) ou de acordo com DIN 66133. Para tal avaliação, um porosímetro CARLO-ERBA deve ser usado. A área superficial específica por porosidade de mercúrio média para a sílica deve estar na faixa de 100 a 300 m²/g.

Em uma modalidade da invenção, uma distribuição de tamanho de poros adequada para a sílica, alumina e aluminossilicato de acordo com tal avaliação de porosidade de mercúrio é aqui considerada como sendo tal que cinco por cento ou menos de seus poros têm um diâmetro menor do que cerca de 10 nm, de cerca de 60 até cerca de 90 por cento de seus poros têm um diâmetro de cerca de 10 até cerca de 100 nm, de cerca de 10 até cerca de 30 por cento de seus poros têm um diâmetro de cerca de 100 até cerca de 1.000 nm, e de cerca de 5 até cerca de 20 por cento de seus poros têm um diâmetro maior do que cerca de 1.000 nm.

Em outra modalidade, deve-se esperar que a sílica tenha um tamanho de partícula máximo médio, por exemplo, na faixa de cerca de 10 até cerca de 50 nm conforme determinado pelo microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores, ou possivelmente maiores em tamanho. Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser consideradas para uso nessa invenção, tais como as de PPG Industries sob a marca comercial HI-SIL com as designações HI-SIL 210, 243, etc; sílicas acima de Rhone-Poulenc, por exemplo, com a designação de ZEOSIL 1165MP; sílicas disponíveis de Degussa com, por exemplo, as designações VN2 e VN3, etc. e sílicas comercialmente disponíveis de Huber com, por exemplo, uma designação de HUBERSIL7 8745.

Ainda em outra modalidade, as composições podem utilizar enchimentos silicosos tais como sílica, alumina e/ou aluminossilicatos juntamente com pigmentos de reforço de negro de carbono. As composições podem compreender uma mistura de enchimentos de cerca de 15 até cerca de 95 por cento em peso dos enchimentos silicosos, e de cerca de 5 até cerca de 85 por cento em peso de negro de carbono, em que o negro de carbono tem um valor CTAB na faixa de 80 a 150. mais tipicamente, é desejável usar uma proporção em peso de enchimentos silicosos em relação ao negro de carbono de pelo menos cerca de 3/1, e preferivelmente de pelo menos cerca de 10/1. A proporção em peso pode variar de cerca de 3/1 até cerca de 30/1 para os enchimentos silicosos em relação ao negro de carbono.

Em outra modalidade, o enchimento pode ser compreendido de cerca de 60 até cerca de 95 por cento em peso da referida sílica, alumina e/ou aluminossilicato e, correspondentemente, de cerca de 40 até cerca de 5 por cento em peso de negro de carbono. Os enchimentos silicosos e o negro de carbono podem ser pré-misturados ou misturados juntos na produção de borracha vulcanizada.

Ainda em outra modalidade da presente invenção, as composições de borracha da presente invenção são preparadas pela mistura de um ou mais dos polissulfetossilanos de núcleo cíclico silado com o polímero orgânico antes, durante ou depois da composição do enchimento no polímero orgânico. Em outra modalidade, os polissulfetossilanos de núcleo cíclico silados são adicionados antes ou durante a composição do enchimento no polímero orgânico, porque esses silanos facilitam e melhoram a dispersão dos enchimentos. Em outra modalidade, a quantidade total de polissulfetossilano de núcleo cíclico silado presente na composição resultante deve ser de cerca de 0,05 até cerca de 25 partes em peso por cem partes em peso da borracha (phr); e de 1 a 10 phr em outra modalidade. Ainda em outra modalidade, os enchimentos podem ser usados em quantidades variando de cerca de 5 até cerca de 100 phr, e ainda em outra modalidade de cerca de 25 até cerca de 80 phr.

Na prática, os produtos de borracha vulcanizados com enxofre são tipicamente preparados pela mistura termomecânica de borracha e de vários ingredientes de um modo passo a passo sequencial seguido pela modelagem e cura da borracha composta para formar um produto vulcanizado. Primeiramente, para a mistura anteriormente mencionada da borracha e de vários ingredientes, tipicamente exclusiva de enxofre e de aceleradores de vulcanização de enxofre (coletivamente agentes de cura), a(s) borracha(s) e vários ingredientes de composição de borracha tipicamente são misturados em pelo menos uma, e comumente (no caso de pneus de baixa resistência à rodagem preenchidos com sílica) dois ou mais estágio(s) de mistura termomecânica preparatório em misturadores adequados. Tal mistura preparatória é referida como uma mistura não-produtiva ou passos ou estágios de mistura não-produtiva. Tal mistura preparatória é efetuada em temperaturas de cerca de 140 °C a 200 °C, e para algumas composições, de cerca de 150 °C até 180 °C. Subseqüentemente a tais estágios de mistura preparatórios, em um estágio de mistura final, algumas vezes referido como um estágio de mistura não-produtivo, agentes de cura, e possivelmente um ou mais ingredientes adicionais são misturados com o composto ou composição de borracha, em temperaturas mais baixas de tipicamente cerca de 50 °C até 130 °C para prevenir ou retardar a cura prematura da borracha curável de enxofre, algumas vezes referida como vulcanização prematura. A mistura de borracha, também referida como um composto ou composição de borracha, tipicamente é deixada esfriar, algumas vezes depois ou durante um processo de mistura e moagem intermediária, entre os vários passos de mistura anteriormente mencionados, por exemplo, até uma temperatura de cerca de 50 °C ou menos. Quando é desejável moldar e curar a borracha, a borracha é colocada no molde apropriado em uma temperatura de pelo menos cerca de 130 °C e de até cerca de 200 °C, a qual irá causar a vulcanização da borracha pelos grupos contendo ligação S-S (isto é, dissulfeto, trissulfeto, tetrassulfeto, etc.; polissulfeto) nos polissulfetossilanos de núcleo cíclico silado e quaisquer outras fontes de enxofre livre na mistura de borracha.

Mistura termomecânica se refere ao fenômeno por meio do qual sob as altas condições de cisalhamento em uma mistura de borracha, as forças de cisalhamento e de fricção associadas que ocorrem como resultado da mistura do composto de borracha, ou alguma mistura da própria composição de borracha e dos ingredientes da composição de borracha no misturador de elevado cisalhamento, a temperatura autogenicamente aumenta, isto é, “aquece”. Várias reações químicas podem ocorrer em vários passos nos processos de mistura e cura.

A primeira reação é uma reação relativamente rápida e é aqui considerada como ocorrendo entre o enchimento e o grupo alcóxido do silício dos polissulfetos de núcleo cíclico silado. Tal reação pode ocorrer em uma temperatura relativamente baixa tal como, por exemplo, de cerca de 120 °C. A segunda reação é aqui considerada como sendo a reação que ocorre entre a porção contendo enxofre do polissulfetossilano de núcleo cíclico silado e a borracha vulcanizável com enxofre em uma temperatura mais elevada; por exemplo, de acima de cerca de 140 °C.

Outra fonte de enxofre pode ser usada, por exemplo, na forma de enxofre elementar, tal como, porém sem se limitar, a S_8 . Um doador de enxofre é aqui considerado como um composto contendo enxofre o qual libera enxofre livre ou elementar em uma temperatura na faixa de 140 °C a 190 °C. Tais doadores de enxofre podem ser, por exemplo, embora não estejam limitados a isso, aceleradores de vulcanização de polissulfeto e organossilano de polissulfetos com pelo menos dois átomos de enxofre ligantes na sua ponte de polissulfeto. A quantidade de adição de fonte de enxofre livre à mistura pode ser controlada ou manipulada como uma questão de escolha relativamente independentemente da adição do anteriormente mencionado polissulfetossilano de núcleo cíclico silado. Deste modo, por exemplo, a adição independente de uma fonte de enxofre pode ser manipulada pela quantidade de sua adição e pela sequência de adição em relação à adição de outros ingredientes à mistura de borracha.

Em uma modalidade da invenção, a composição de borracha pode conseqüentemente compreender cerca de 100 partes em peso de pelo menos uma borracha vulcanizável com enxofre selecionada do grupo consistindo de homopolímeros e copolímeros de dieno conjugados, e de copolímeros de pelo menos um dieno conjugado e composto vinil aromático, de cerca de 5 até cerca de 100 partes, preferivelmente de cerca de 25 até cerca de 80 partes por cem partes em peso por 100 partes em peso de borracha de pelo menos um enchimento particulado, até cerca de 5 partes em peso por 100 partes em peso de borracha de um agente de cura, e de cerca de 0,05 até cerca de 25 partes por cem partes do polímero de pelo menos um polissulfetossilano de núcleo cíclico silado conforme descrito na presente invenção.

Em outra modalidade da presente invenção, o enchimento compreende de cerca de

1 até cerca e 85 por cento em peso de negro de carbono baseando-se no peso total do enchimento e de 0 até cerca de 20 partes em peso de pelo menos um polissulfetossilano de núcleo cíclico silado baseando-se no peso total do enchimento.

5 Em ainda outra modalidade, a composição de borracha é preparada primeiramente pela mistura de borracha, enchimento e polissulfetossilano de núcleo cíclico silado, ou bor-
racha, enchimento pré-tratado com toda ou uma porção do polissulfetossilano de núcleo
cíclico silado e qualquer polissulfetossilano de núcleo cíclico silado remanescente, em um
primeiro passo de mistura termomecânica a uma temperatura de cerca de 140 °C até cerca
de 200 °C por cerca de 2 até cerca de 20 minutos. Em outra modalidade, o enchimento pré-
10 tratado com todo ou uma porção do polisulfetossilano de núcleo cíclico silado e qualquer
polissulfetossilano de núcleo cíclico silado remanescente, em um primeiro passo de mistura
termomecânica até uma temperatura de cerca de 140 °C até cerca de 200 °C por cerca de 4
a 15 minutos. Opcionalmente, o agente de cura é a seguir adicionado em outro passo de
mistura termomecânica em uma temperatura de cerca de 50 °C e misturado por cerca de 1
15 até cerca de 30 minutos. A temperatura é a seguir novamente aquecida até entre cerca e
130 °C e cerca de 200 °C e a cura é efetuada de cerca de 5 até cerca de 60 minutos.

Em outra modalidade, o processo também pode compreender os passos adicionais
do preparo de uma montagem de um pneu ou borracha vulcanizável com enxofre com uma
superfície de rolagem compreendida da composição de borracha preparada de acordo com
20 essa invenção e vulcanizando a montagem em uma temperatura em uma faixa de 130 °C a
200 °C.

Outros ingredientes opcionais podem ser adicionados nas composições de borra-
cha da presente invenção incluindo adjuvantes de cura, isto é, compostos de enxofre, inclu-
indo ativadores, retardadores e aceleradores, aditivos de processamento tais como óleos,
25 plastificantes, resinas aderentes, sílicas, outros enchimentos, pigmentos, ácidos graxos,
óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonizantes, agentes de peptização, materiais de
reforço tais como, por exemplo, negro de carbono, e assim por diante. Tais aditivos são se-
lecionados baseando-se no uso tencionado e no material vulcanizável com enxofre selecio-
nado para uso, e tal seleção está dentro do conhecimento de uma pessoa versada na técni-
ca, assim como as quantidades necessárias de tais aditivos conhecidas por uma pessoa
30 versada na técnica.

A vulcanização pode ser efetuada na presença de agentes de vulcanização de en-
xofre adicionais. Exemplos de agentes de vulcanização de enxofre adequados incluem, por
exemplo, enxofre elementar (enxofre livre) ou agentes de vulcanização doadores de enxofre,
35 por exemplo, um aminodissulfeto, polissulfeto polimérico ou aductos de olefina enxofre os
quais são convencionalmente adicionados no passo de mistura de composição de borracha
final produtivo. Os agentes de vulcanização com enxofre, os quais são comuns na técnica

são usados ou adicionados no estágio de mistura produtivo, em uma quantidade variando de cerca de 0,4 até cerca de 3 phr, ou mesmo em algumas circunstâncias de até cerca de 8 phr, com uma faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 phr e todas as subfaixas entre esses valores em uma modalidade de 2 até cerca de 2,5 phr e todas as subfaixas entre esses valores em outra modalidade.

Opcionalmente aceleradores de vulcanização, isto é, doadores de enxofre adicionais, podem ser aqui utilizados. É percebido que eles podem ser, por exemplo, do tipo tal como, por exemplo, benzotiazol, dissulfeto de alquiltiuram, derivados de guanidina e tiocarbamatos. Representantes de tais aceleradores são, por exemplo, mercaptobenzotiazol, dissulfeto de tetrametiltiuram, dissulfeto de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de zinco, dissulfeto de alquilfenol, butilxantato de zinco, N-dicicloexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-cicloexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiouréia, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2-mercaptotoluimidazol de zinco, ditiobis(N-metilpiperazina), ditiobis(N-beta-hidroxiethylpiperazina) e ditiobis(dibenzilamina). Outros doadores de enxofre adicionais podem ser, por exemplo, derivados de tiuram e morfolina. Representantes de tais doadores são, por exemplo, porém não estão limitados, a dissulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de tetrametiltiuram, benzotiazil-2,N-ditiomorfolida, tioplastos, hexassulfeto de dipentametileno tiuram e dissulfetocaprolactam.

Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura necessário para a vulcanização e para melhorar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um sistema acelerador individual pode ser usado, isto é, um acelerador primário. Convencionalmente, um/uns acelerador(es) primário(s) é usado em quantidades totais variando de cerca de 0,5 até cerca de 4 e todas as subfaixas entre esses valores em uma modalidade, e de cerca de 0,8 até cerca de 1,5, phr e todas as subfaixas entre esses valores em outra modalidade. Combinações de um acelerador primário e secundário devem ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores (de cerca de 0,05 até cerca de 3 phr e todas as subfaixas entre esses dois valores) para ativar e melhorar as propriedades do vulcanizado. Aceleradores de ação retardada podem ser usados. Retardadores de vulcanização devem também ser usados. Tipos adequados de aceleradores são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantanas. Em uma modalidade, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário pode ser um composto guanidina, um ditiocarbamato ou tiuram.

Quantidades típicas de resinas aderentes, caso sejam usadas, compreendem de cerca de 0,5 até cerca de 10 phr e todas as subfaixas entre esses valores, geralmente de cerca de 1 até cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre esses valores. Quantidades típicas

de adjuvantes de processamento compreendem de cerca de 1 até cerca de 50 phr e todas as subfaixas entre esses valores. Tais adjuvantes de processamento podem incluir, por exemplo, óleos de processamento aromáticos, naftênicos e/ou parafínicos. Quantidades típicas de antioxidantes compreendem de cerca de 1 até cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenodiamina e outros tais como, por exemplo, aqueles revelados em Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346. Quantidades típicas de anti-ozonizantes compreendem de cerca de 1 até cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre esses valores. Quantidades típicas de ácidos graxos, caso usadas, as quais podem incluir ácido esteárico, compreendem de cerca de 0,5 até cerca de 3 phr e todas as subfaixas entre esses valores. Quantidades típicas de óxido de zinco compreendem de cerca de 2 até cerca de 5 phr. Quantidades típicas de ceras compreendem de cerca de 1 até cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre esses valores. Geralmente ceras microcristalinas são usadas. Quantidades típicas de peptizantes compreendem de cerca de 0,1 até cerca de 1 phr e todas as subfaixas entre esses valores. Peptizantes típicos podem ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenil.

As composições de borracha dessa invenção podem ser usadas para vários propósitos. Por exemplo, elas podem ser usadas para várias composições de pneus, material isolante e solas de sapato. Em uma modalidade da presente invenção, as composições de borracha aqui descritas são particularmente úteis em bandas de rodagem de pneus, porém também podem ser usadas para todas as outras partes do pneu da mesma forma. Os pneus podem ser feitos, modelados, moldados e curados por vários métodos que são conhecidos e serão prontamente evidentes para as pessoas versadas em tal técnica.

Em outra modalidade, o polissulfeto de núcleo cíclico silado da presente invenção pode ser carregado em um veículo ou enchimento tal como, por exemplo, um polímero poroso, negro de carbono, sílica ou semelhante, de modo que eles estejam, em uma forma de fluxo livre seca para a conveniente distribuição à borracha. Em uma modalidade, o carreador pode ser parte do enchimento inorgânico a ser usado na borracha.

Em uma modalidade da invenção, uma composição de fluxo livre seca compreende os polissulfetos de núcleo cíclico silado de acordo com essa invenção em mistura com um ou mais dos materiais carreadores anteriormente mencionados, por exemplo, em uma proporção em peso de cerca de 0,1 até cerca de 60 por cento em peso. A área de superfície BET de tais carreadores como sílica pode variar amplamente e em uma modalidade pode variar de cerca de 100 m²/g até cerca de 300 m²/g. Outra propriedade de tais carreadores é a sua adsorção DOP, um índice de adsorção de óleo. No caso de carreadores não-porosos tais como sílica, a adsorção DOP pode variar de cerca de 100 mL/100 g até cerca de 400 mL/100 g. Carreadores porosos, tais como poliolefinas espumadas, podem absorver vantajosamente de cerca de 10 mL até cerca de 250 mL/100 g (de cerca de 9 até cerca de 70 por

cento em peso) do silano da presente invenção.

O enchimento pode ser essencialmente inerte ao silano com o qual ele está misturado como é o caso com negro de carbono ou polímeros orgânicos, ou ele pode reagir com isto, por exemplo, o caso com carreadores possuindo funcionalidade da superfície de hidroxila metálica, por exemplo, sílicas e outros particulados com sílica os quais possuem funcionalidade silanol na superfície.

EXEMPLOS

Os exemplos apresentados abaixo demonstram vantagens significativas dos silanos aqui descritos em relação àqueles da técnica atualmente praticada, nos seus desempenhos como agentes de acoplamento em borracha preenchida com sílica.

Exemplo 1

Preparação de (6-trietoxissilil-3-tia-1-exil)-bis-

(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano, oligômeros relacionados e mistura de bis-(3-trietoxissililpropil)polissulfeto

Esse exemplo ilustra a preparação de um dissulfeto de núcleo cíclico silado a partir de um núcleo contendo três grupos vinil através da formação de um tioacetatossilano intermediário. O tris-(4-oxo-3-tiapentil)cicloexano foi preparado pela reação do ácido tioacético com trivinilcicloexano. Em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 5 L equipado com uma barra de agitação magnética, sonda/controlador de temperatura, manta de aquecimento, funil de adição, condensador e entrada de ar foram carregados 1,2,4-trivinilcicloexano (779 gramas, 4,8 mols) e t-butilperóxido (8,0 gramas, 0,055 mol). Ácido tioacético recentemente destilado (1297 gramas, 16,8 mols) foi adicionado através de um funil de adição por um período de 30 minutos. A temperatura foi elevada da temperatura ambiente até 59 °C. A mistura reacional foi deixada esfriar até a temperatura ambiente, peróxido de terc-butila (25,3 gramas, 0,173 mols) foi adicionado em dois acréscimos e a mistura reacional foi aquecida de um dia para o outro a 75 °C. Depois de esfriar até 42 °C, ar foi borbulhado na mistura reacional e uma exoterma foi observada. A mistura foi agitada de um dia para o outro a 75 °C e a seguir foi esfriada até a temperatura ambiente. A mistura reacional foi descascada para remover quaisquer espécies com baixo ponto de ebulição sob pressão reduzida e uma temperatura máxima de 135 °C para produzir o produto final (1.866 gramas, 4,77 mols). O rendimento foi de 99 por cento.

O 1,2,4-tris-(2-mercaptoetil)cicloexano foi preparado pela remoção do grupo acil. Em um frasco de fundo redondo com três gargalos de 5 L equipado com uma barra de agitação magnética, sonda/controlador de temperatura, manta de aquecimento, funil de adição, cabeça de destilação e condensador, e entrada de nitrogênio foram carregados tris-(4-oxo-3-tiapentil)cicloexano (1.866 gramas, 4,77 mols) e etanol absoluto (1.219 gramas, 26,5 mols). Etóxido de sódio em etanol (99 gramas de 21% de etóxido de sódio, comprado da

Aldrich Chemical) foi adicionado em cinco acréscimos. A mistura foi aquecida e o etanol e acetato de etila foram removidos. Etanol (785 gramas) foi adicionado e o acetato de etila e etanol foram destilados a partir da mistura em pressão atmosférica. Etanol (1.022 gramas) foi adicionado à mistura e acetato de etila, etanol e componentes de baixo ponto de ebulição foram destilados a partir da mistura sob pressão reduzida a 73 °C. O intermediário mercap-
5 tano (1.161 gramas, 4,5 mols) foi usado no próximo passo para a síntese. O rendimento foi de 93 por cento.

O bis-(2-mercaptoetil)(6-trietilsilil-3-tia-1-hexil)cicloexano foi preparado pela reação do intermediário trimercaptano com 3-cloropropiltrióxissilano. Em um frasco de fundo re-
10 dondo com três gargalos de 3 L equipado com uma barra de agitação magnética, sonda/controlador de temperatura, manta de aquecimento, funil de adição, condensador e entrada de ar e um depurador de hidróxido de sódio foi carregado 1,2,4-tris-(2-mercaptoetil)cicloexano (450 gramas, 1,7 mols). Etóxido de sódio em etanol (421 gramas de etóxido de sódio 21%, comprado de Aldrich Chemical) foi adicionado durante duas horas. 3-
15 cloropropiltrióxissilano (410 gramas, 1,7 mols) foi adicionado lentamente durante um período de 2 horas e a seguir aquecido em refluxo por 14 horas. Uma alíquota adicional de 3-cloropropiltrióxissilano (42,5 gramas, 0,18 mol) foi adicionada, aquecida por 2,5 horas a 79 °C, esfriada e a seguir filtrada. O produto bruto foi destilado sob pressão reduzida. A fração que entrou em ebulição entre 191 e 215 °C foi coletada (343 gramas, 0,73 mol) e usada no
20 próximo passo da síntese. O rendimento do produto foi de 43 por cento.

O produto, (6-trietoxissilil-3-tia-1-exil)-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano, foi preparado pela reação de dimercaptano silado intermediado com enxofre e 3-cloropropiltrióxissilano. Em um frasco de fundo redondo com três gargalos de 3 L equipado com uma barra de agitação magnética, sonda/controlador de temperatura, manta de aque-
25 cimento, funil de adição, cabeça de destilação e condensador e entrada de nitrogênio foram carregados bis-(2-mercaptoetil)(6-trietilsilil-3-tia-1-hexil)cicloexano (326 gramas, 0,7 mol), etóxido de sódio em etanol (451 gramas de etóxido de sódio 21%, comprado de Aldrich Chemical), pó de enxofre (45 gramas, 1,4 mols) e etanol absoluto (352 gramas) e submetido a refluxo por 3 horas. 3-cloropropiltrióxissilano (336 gramas, 1,4 mols) foi adicionado,
30 submetido a refluxo por 72 horas, esfriado e filtrado usando um filtro fragmentado de vidro com um tamanho de poros de 25 a 50 microns. Os sólidos foram lavados com tolueno, as camadas orgânicas foram combinadas e descascadas para remover as substâncias leves. O produto final (635 gramas, 0,7 mol) foi analisado por HPLC. O cromatógrafo, mostrado na Figura 1, indicou uma mistura de produtos monoméricos e oligoméricos.

35

Exemplo 2

Preparação de (6-trietoxissilil-3-tia-1-hexil)-bis-

(7-trietoxissilil-3,4,5,6-tetraetionil)cicloexano, oligômeros relacionados e mistura de



bis-(3-trietoxissililpropil)polissulfeto

Esse intermediário de dimercaptansilano, (6-trietoxissilil-3-tia-1-hexil)-bis-(2-mercaptoetil)cicloexano foi preparado pelo procedimento descrito no Exemplo 1.

O produto, (6-trietoxissilil-3-tia-1-hexil)-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano, oligômeros relacionados e a mistura de bis-(3-trietoxissililpropil)polissulfeto foi preparada pela reação do dimercaptansilano com base, enxofre e cloropropiltriétoxissilano. Em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 2 L equipado com uma barra de agitação magnética, sonda/controlador de temperatura, manta de aquecimento, funil de adição, cabeça de destilação e condensador, em uma entrada de nitrogênio foi carregado bis-(2-mercaptoetil)(6-trietilsilil-3-tia-1-hexil)cicloexano (249,7 gramas, 0,53 mol), etóxido de sódio em etanol (345,2 gramas de etóxido de sódio 21%, comprado de Aldrich Chemical), pó de enxofre (102,5 gramas, 3,2 mols) e etanol absoluto (250 gramas) e foi submetido a refluxo por 24 horas. 3-cloropropiltriétoxissilano (256,5 gramas, 1,07 mols) foi adicionado, submetido a refluxo por 72 horas, esfriado e a seguir filtrado usando um filtro tipo asbestocel de 3,5 microns. O produto final (487,4 gramas, 0,47 mol, 88 por cento de rendimento) foi analisado por HPLC. O cromatógrafo indicou uma mistura de produtos.

Exemplos Comparativos A-C, Exemplos 3-5O Uso dos Silanos em Formulações de Bandas de Rodagem de Pneus com Baixa Resistência à Rolagem

Uma formulação de banda de rodagem de pneu viajante com baixa resistência à rolagem conforme descrito na Tabela 1 e um procedimento de mistura foram usados para avaliar os exemplos representativos dos silanos da presente invenção. O silano no Exemplo 2 foi misturado como a seguir em um misturador BANBURY® "B" (Farrell Corp.) com um volume de câmara de 103 cu. in. (1.690 cc). A mistura da borracha foi feita em dois passos. O misturador foi ligado com o misturador a 80 rpm e água de refrigeração a 71 °C. Os polímeros de borracha foram adicionados ao misturador e misturados com forçamento para baixo durante 30 segundos. A sílica e os outros ingredientes no Lote Mestre da Tabela 1, exceto pelo silano e os óleos foram adicionados ao misturador e misturados com forçamento para baixo por 60 segundos. A velocidade do misturador foi reduzida para 35 rpm e a seguir o silano e os óleos do lote mestre foram adicionados ao misturador e homogeneizados com forçamento para baixo por 60 segundos. A garganta do misturador foi limpa do pó e os ingredientes foram forçados para baixo até a temperatura alcançar 149 °C. Os ingredientes foram a seguir misturados por mais 3 minutos e 30 segundos. A velocidade do misturador foi ajustada para manter a temperatura entre 152 e 157 °C. A borracha foi descarregada (removida do misturador), uma lâmina foi formada em um moinho de cilindros ajustado em cerca de 85 ° a 88 °C, e a seguir deixada esfriar até temperatura ambiente.

racha natural							
Budene 1207, polibutadieno	phr	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1, oil. ext. sSBR	phr	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro de carbono	phr	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, sílica	phr	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, óleo processado	phr	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37
Erucical H102, óleo de semente de colza	phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexxone 7P, 	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
 à prova de sol, cera	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
XXX	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50

720C, óxido de zinco							
████ R, ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Aldiplast ST, dis- persante	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Silano TESPD	phr	6,00					
Silano TESPT	phr		6,80				
Silano TESHC	phr			8,20			
Silano, Exemplo 1	phr				7,90		
Silano, Exemplo 2	phr					6	9
████							
Naugex MBTCB S	phr	0,10					
Difenil- guanidi- na	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre pra fa- zer bor- racha 167	phr	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Proprie-							

dades da bor-racha							
Propriedades Mooney							
Viscosidade a 100 °C, ML	Unidades Mooney	70	75	67	68	68,2	68,7
MV a 135 °C,	Unidades Mooney	32,4	37	30	34,8	33,2	34,5
a 135 °C, MSI		14,2	11,1	11,2	7,3	8,1	5
Cura a 135 °C, MSI		18,5	13,3	17,1	11,3	13,3	9,5
Propriedades do Reômetro (ODR), a 149 °C							
	dN-m		10,1				9,1
	dN-m	34,9	38,9	38,6	35,9	32,9	37,9
	min.	18	17,1		11,5	17,4	13,5
Propriedades Físicas, curado a							
Dureza de penetração da bor-racha	penetração da bor-racha			68			69
Módulo de 100%	MPa	2,35	2,8	2,56	2,72	2,38	2,89

Módulo de 300%	MPa	8,54	█	9,06	11,42	9,79	12,32
Índice de █ de resina		3,63	3,86	3,54	4,2	4,11	4,26
Elasticidade	MPa	18,95	18,19	16,97	21,57	22,36	22,13
Alongamento	%	582	448	492	505	590	█
Abrasão (DIN)	mm ³	144	145	156	132	138	135
Propriedades Dinâmicas no estado curado, 60 °C, cisalhamento simples - Não-linearidade							
G' █	MPa	8,1	7,7	9	4,7	6,91	6,2
ΔG'	MPa	5,8	5,2	█	2,65	4,65	3,87
G'' █	MPa	1	0,91	1,07	0,53	0,786	0,66
█		0,243	0,228	0,243	0,186	0,206	0,189

TESPD = dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil)

TESPT = tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil)

TESHC = 1,2,4-tris-(6-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano.

5 Tabela 1, listada nos Exemplos Comparativos A-C e os Exemplos 3-5, apresenta os parâmetros de desempenho do polissulfeto de núcleo cíclico silado da presente invenção, dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil), tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil) e 1,2,4-tris(6-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano. As propriedades físicas da borracha composta com polissulfetos de núcleo cíclico silados dos Exemplos 1 e 2 são consistentes e substancialmente maiores do que os silanos de controle.

10 O polissulfeto de núcleo cíclico silado da presente invenção confere um desempenho superior às composições elastoméricas preenchidas com sílica, incluindo melhor acoplamento da sílica à borracha, conforme ilustrado pelo índice de reforço superior. Os melhores índices de reforço são convertidos em melhorias de desempenho para as composições elastoméricas e artigos produzidos a partir desses elastômeros.

15 Uma vez que a descrição acima contém muitas particularidades, estas especificidades não devem ser construídas como limitações da invenção, mas sim meramente como

exemplificações das suas modalidades preferidas. AS pessoas versadas na técnica irão vislumbrar muitas outras modalidades no escopo e espírito da invenção, conforme é definido pelas reivindicações a eles associadas.

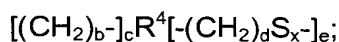
REIVINDICAÇÕES

1. Polissulfeto de núcleo cíclico silado de fórmula geral

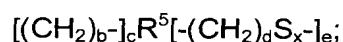


CARACTERIZADO pelo fato de que:

5 cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada de espécie de hidrocarboneto polivalente com de 1 a cerca de 30 átomos de carbono contendo um grupo polissulfeto representado pela fórmula:



10 cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada de um hidrocarboneto polivalente de 1 a cerca de 30 átomos de carbono contendo um grupo polissulfeto representado pela fórmula geral:



 cada ocorrência de R^1 e R^3 é independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono;

15 cada ocorrência de Y^1 e Y^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo de silil ($-SiX^1X^2X^3$), alcóxi ($-OR^6$), hidrogênio, ácido carboxílico, éster ($-C(=O)OR^6$, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono;

 cada ocorrência de R^2 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto divalente com de 1 a 20 átomos de carbono;

20 cada ocorrência de R^4 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto cíclico polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 a cerca de 27 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio igual à soma de $a + c + e$;

25 cada ocorrência de R^5 é independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 a cerca de 27 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio iguais à soma de $c + e$;

30 cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo de $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^6$ e $R^6C(=O)O-$, em que R^6 é qualquer grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono;

35 cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, R^6 , em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, X^1 , em que X^1 é independentemente selecionado do grupo consistindo de $-Cl-$, $-Br-$, $-OH-$, $-OR^6$ e $R^6C(=O)O-$, em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e $-OSi$ contendo grupos que resultam da condensação dos silanóis;

 cada ocorrência dos subscritos a , b , c , d , e , m , n , o , p e x é independentemente da-

da, em que a, c e e são de 1 até cerca de 3; b é de 1 até cerca de 5; d é de 1 até cerca de 5; m e p são de 1 até cerca de 100; n é de 1 até cerca de 15; o é 0 até cerca de 10; e x é 1 até cerca de 10.

2. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^1 e R^3 são grupos de cadeia alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil linear ou ramificada nos quais um átomo de hidrogênio é substituído com um grupo Y^1 ou Y^2 .

3. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^6 é uma cadeia alquil, alquenil, aril ou aralquil linear ou ramificada.

4. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que R^4 é alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil cíclico ou policíclico, no qual $a + c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos.

5. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^4 e R^5 são fragmentos de heterocarbono polivalentes de 1 a 27 átomos de carbono.

6. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que R^5 é alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil cíclico ou policíclico, no qual $a + c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos.

7. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 6,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o heteroátomo de R^4 e R^5 é selecionado do grupo consistindo de enxofre, oxigênio, nitrogênio e de misturas suas.

8. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alquil, alquinil, aril, aralquil e arenil cíclico ou policíclico de R^4 , no qual $a + c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos, é selecionado do grupo consistindo de etildienilnorborno, etilenonorborno, etilidenilnorborno, etilidenonorborno, fenil, naftalenil, benzil, fenetil, tolil, xilil, norbornil, norbornenil, etilnorbornil, etilnorbornenil, cicloexil, etilcicloexil, etilcicloexenil, cicloexilcicloexil e cicloexilcicloexil.

9. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
30 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alquil, alquinil, aril, aralquil e arenil cíclico de R^5 , no qual $c + e - 1$ hidrogênios foram substituídos é selecionado do grupo consistindo de etildienilnorborno, etilenonorborno, etilidenilnorborno, etilidenonorborno, fenil, naftalenil, benzil, fenetil, tolil, xilil, norbornil, norbornenil, etilnorbornil, etilnorbornenil, cicloexil, etilcicloexil, etilcicloexenil, cicloexilcicloexil e cicloexilcicloexil.

10. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,
35 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a estrutura cíclica de R^4 , R^5 e R^6 é selecionada do grupo consistindo de estruturas bicíclicas, tricíclicas, cíclicas superiores, cíclicas superiores

substituídas com alquil, alquenil e/ou grupos alquinil.

11. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^1 é selecionado do grupo de metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, fenóxi, benzilóxi, hidróxi, cloro e acetóxi.

12. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que X^2 e X^3 são selecionados do grupo consistindo de metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, fenóxi, benzilóxi, hidróxi, cloro, acetóxi, hidrogênio, metil, etil, propil, isopropil, sec-butil, fenil, vinil, cicloexil, alquil de cadeia linear, butil, hexil, octil, lauril e octadecil.

13. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^1 e R^3 são alquil de cadeia linear terminal substituídos terminalmente em uma extremidade com $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, análogos beta-substituídos e suas misturas.

14. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o análogo beta-substituído é $-CH_2(CH_2)_uCH(CH_3)-$, onde u é de zero a 17.

15. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^1 e R^3 são estruturas derivadas de cloreto de metalila, divinilbenzeno, éter dialílico, butadieno, piperileno, isopreno, dirradicais, limoneno, estruturas contendo monovinila derivadas de trivinilcicloexano, estruturas monoinsaturadas derivadas de mirceno contendo um $C=C$ trissubstituído, estruturas monoinsaturadas derivadas de mirceno sem $C=C$ trissubstituído, e suas misturas.

16. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que G^1 é selecionado do grupo consistindo de estruturas deriváveis de divinilbenzeno, tais como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_2-)-$ e $-CH_2CH_2(C_6H_3-)(CH_2CH_2-)-$, $-CH_2(CH-XC_6H_4)CH(CH_2-)-$, onde a notação C_6H_4 denota um anel benzeno dissubstituído e C_6H_3 denota um anel trissubstituído.

17. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que G^1 é derivado de trivinilcicloexano, tais como $-CH_2(CH-(vinilC_6H_9)CH_2CH_2-)$; $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$ e $(-CH_2CH_2)_2C_6H_9CH(CH_3)-$, $-CH_2(CH-(vinilC_6H_9)(CH-))CH_2-$, $-CH_2CH_2C_6H_9[(CH-)CH_2-]_2$, $-CH(CH_3)C_6H_9[(CH-)CH_2-]_2$, e $C_6H_9[(CH-)CH_2-]_3$, $-CH_2(CH-)C_6H_9[CH_2CH_2-]_2$ e $-CH_2(CH-)C_6H_9[CH(CH_3)-][CH_2CH_2-]$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel cicloexano trissubstituído.

18. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que G^2 é derivado de divinilbenzeno, tal como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_2-)-$ e $-CH_2CH_2(C_6H_3-OCH_2CH_2-)$, $-CH_2(CH-(C_6H_4)CH(CH_2-)-)$, onde a notação C_6H_4 denota um anel benzeno dissubstituído.

19. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que G^2 é selecionado das estruturas deriváveis de trivinilcicloexano, tais como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CH})(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$ e $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{CH})(\text{vinilC}_6\text{H}_9)(\text{CH})\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH})\text{CH}_2-]_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH})\text{CH}_2-]_2$ e $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH})\text{CH}_2-]_3$, $-\text{CH}_2(\text{CH})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2-]_2$ e $-\text{CH}_2(\text{CH})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2-]$, onde a notação C_6H_9 denota qualquer isômero do anel cicloexano trissubstituído.

20. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polissulfeto de núcleo cíclico silado é qualquer um dos isômeros de 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-ditiatridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-tritiatridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(12-trietoxissilil-3,4,5,6-tetradiadodecil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(11-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratiaunidecil)cicloexano; 4-(3-trietoxissilil-1-tiaetil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6,7-pentatitridecil)cicloexano; 4-(6-dietoximetilsilil-2-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratitridecil)cicloexano; 4-(4-trietoxissilil-2-tiabutil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(7-trietoxissilil-3-tiaeptil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tritianonil)cicloexano; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)benzeno; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tritianonil)benzeno; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4-ditianoil)benzeno; tetrassulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-2-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etila; trissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etila; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)fenil]etila; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)natil]etila; trissulfeto de bis-2-[4-(4-dietoximetilsilil-2-tiabutil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloeptil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)ciclooctil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)ciclododecil]etila; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(7-trietoxissilil-3,4,5,6-ditiaeptil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano, e suas misturas.

21. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato de que R^1 e R^3 são independentemente selecionados de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 5 átomos de carbono.

22. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^1 e R^3 são aqueles grupos alquil, alquenil ou alquinil de cadeia ramificada e/ou linear, nos quais um átomo de hidrogênio foi substituído com um grupo Y^1 ou Y^2 .

23. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que Y^1 e Y^2 são silil (SiX^1, X^2, X^3), hidrogênio, alcóxi ($-OR^6$), ácido carboxílico, éter ($-C(=O)OR^6$), em que R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 5 átomos de carbono.

24. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^2 é um hidrocarboneto de cadeia linear representado por $-(CH_2)_f-$, onde f é um número inteiro de cerca de 1 até cerca de 5.

25. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^4 é um fragmento de hidrocarboneto polivalente de 5 até cerca de 12 átomos de carbono.

26. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^5 é um fragmento de hidrocarboneto polivalente de 5 até cerca de 12 átomos de carbono.

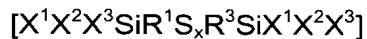
27. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que X^1 é independentemente selecionado do grupo consistindo de $-OH$ hidrolisável, e $-OR^6$, em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 5 átomos de carbono.

28. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que X^2 e X^3 são independentemente selecionados do grupo consistindo de R^6 , em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 5 átomos de carbono, X^1 , em que X^1 é independentemente selecionado do grupo consistindo de $-OH$ hidrolisável, e $-OR^6$, em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 5 átomos de carbono, e $-OSi$ contendo grupos que resultam da condensação de silanóis.

29. Polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada ocorrência dos subscritos $a, b, c, d, e, f, m, n, o,$ e x é independentemente dada por a sendo de 1 até cerca de 2; b e d sendo de 1 até cerca de 3; c e e sendo 1; f sendo de 1 até cerca de 5; m e p sendo 1, n sendo de 1 até cerca de 10; o sendo de 0 até cerca de 1; e x sendo de 1 até cerca de 6.

30. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender de cerca de 30 até cerca de 99 por cento em peso do polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a Reivindicação 1, e de cerca de 70 até cerca de 1 por cento em peso de um silano de fórmula

geral:



em que cada ocorrência de R^1 e R^3 é independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 até cerca de 20 átomos de carbono que inclui grupos de cadeia alquil, alquenil, alquinil, aril ou aralquil lineares ou ramificados, em que um átomo de hidrogênio foi substituído com um grupo $(-SiX^1X^2X^3)$;

cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada do grupo consistindo de $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^6$ e $R^6C(=O)O-$, em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e inclui um grupo alquil, alquenil, aril ou aralquil de cadeia linear ou ramificada;

cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, R^6 , X^1 e $-OSi$ contendo grupos que resultam da condensação dos silanóis; e x é independentemente de 1 até cerca de 10.

31. Composição, de acordo com a reivindicação 30, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o silano é selecionado do grupo consistindo de dissulfeto de dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil); trissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil); tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil), pentassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropil); dissulfeto de bis-(3-dietoximetilsililpropil); dissulfeto de bis-(3-etoxidimetilsililpropil); dissulfeto de bis-(trietoxissililmetil); dissulfeto de bis-(4-trietoxissililbenzil); dissulfeto de bis-(3-trietoxissililfenil) e misturas desses.

32. Processo para fazer um polissulfeto de núcleo cíclico silado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

a) a reação de um tioácido com a estrutura $R^6C(=O)SH$ com um hidrocarboneto contendo ligações duplas reativas;

b) o desbloqueio do grupo mercapto usando um doador de prótons;

c) a reação do mercaptano intermediário no passo b com uma base e a seguir um hidrocarboneto silano contendo halogênio;

d) a reação do mercaptossilano intermediário do passo c com uma base e enxofre;

e) a reação do intermediário no passo d com um hidrocarboneto substituído ou não-substituído contendo um grupo de saída selecionado de cloro, bromo ou iodo, e misturas desses.

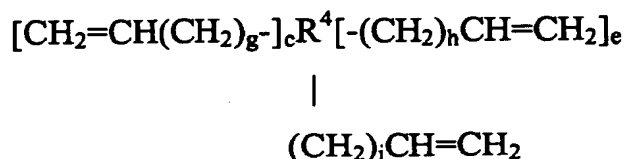
33. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente de 1 a 20 átomos de carbono.

34. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processo é efetuado em um solvente orgânico.

35. Processo, de acordo com a reivindicação 34, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico é selecionado do grupo consistindo de etanol, metanol, álcool iso-

propílico, tetraidrofurano, éter dietílico, hexanos, ciclohexano, tolueno, xilenos e suas misturas.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o hidrocarboneto contendo pelo menos uma dupla ligação no passo (a) tem a fórmula geral:



em que R^4 é independentemente selecionado de um fragmento de hidrocarboneto polivalente de 1 até cerca de 28 átomos de carbono e s subscritos g, h e i são de cerca de 0 a 3.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente radical livre do passo (b) é um agente oxidante que converte ácido tiocarboxílico a um radical do ácido tiocarboxílico.

38. Processo, de acordo com a reivindicação 37, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente oxidante é selecionado do grupo consistindo de oxigênio, peróxidos, hidropéroxidos e suas misturas.

39. Processo, de acordo com a reivindicação 38, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o doador de prótons do passo (c) é um heterocarbono contendo hidrogênio ou heterocarbono substituído que é capaz de reagir com o intermediário do passo (b).

40. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o doador de prótons é selecionado do grupo consistindo de alcoois, aminas, mercaptanos e suas misturas.

41. Processo, de acordo com a reivindicação 40, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o álcool é selecionado do grupo consistindo de metanol, etanol, álcool isopropílico, propanol e suas misturas.

42. Processo, de acordo com a reivindicação 40, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a amina é selecionada do grupo consistindo de amônia, metilamina, propilamina, dietanolamina e suas misturas.

43. Processo, de acordo com a reivindicação 40, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o mercaptano é selecionado do grupo consistindo de propilmercaptanos, butilmercaptano e suas misturas.

44. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o hidrocarboneto substituído ou não-substituído do passo (e) tem as fórmulas gerais selecionadas do grupo consistindo de:



Y^2R^3Z ;

em que cada ocorrência de Y^1 e Y^2 é independentemente selecionada do grupo consistindo de silil ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$), hidrogênio, alcóxi ($-\text{OR}^6$), ácido carboxílico, éster ($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^6$), em que R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, R^1 e R^3 são independentemente selecionados de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 até cerca de 20 átomos de carbono, e Z é selecionado do grupo consistindo de Cl, Br e I, e suas misturas.

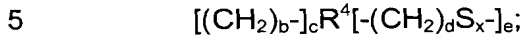
45. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polissulfeto de núcleo cíclico silado é qualquer um dos isômeros 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratriadecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4-ditriatridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5-tritriatridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(12-trietoxissilil-3,4,5-tetratiadodecil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(11-trietoxissilil-3,4-tetratiadodecil)cicloexano 4-(3-trietoxissilil-1-tiaetil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6,7-pentatiatridecil)cicloexano; 4-(6-dietoximetilsilil-2-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)cicloexano; 4-(4-trietoxissilil-2-tiabutil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(7-trietoxissilil-3-tiaeptil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianoil)cicloexano; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)benzeno; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianoil)benzeno; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4-ditianoil)benzeno; tetrassulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-2-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etila; trissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etila; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianoil)fenil]etila; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianoil)natil]etila; trissulfeto de bis-2-[4-(4-dietoximetilsilil-2-tiabutil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etila; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano e suas misturas.

46. Composição de borracha, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender:

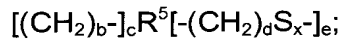
(a) polissulfeto de núcleo cíclico silado de fórmula geral



em que cada ocorrência de G^1 é independentemente selecionada de uma espécie de hidrocarboneto polivalente ou heterocarbono com de 1 até cerca de 30 átomos de carbono contendo um grupo polissulfeto representado pela fórmula geral:



cada ocorrência de G^2 é independentemente selecionada de uma espécie de hidrocarboneto polivalente ou heterocarbono com de 1 até cerca de 30 átomos de carbono contendo um grupo polissulfeto representado pela fórmula geral:



cada ocorrência de R^1 e R^3 sendo independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto divalente com de 1 até cerca de 20 átomos de carbono;

cada ocorrência de Y^1 e Y^2 é independentemente selecionada dentre a que consiste de silil ($-SiX^1X^2X^3$), alcóxi ($-OR^6$), hidrogênio, ácido carboxílico, éster ($=C(=O)OR^6$), em que R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono;

15 cada ocorrência de R^2 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto divalente com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que inclui grupos de cadeia alquil, alquenil, alquilil, aril ou aralquil lineares ou ramificados;

cada ocorrência de R^4 é independentemente selecionada de um fragmento hidrocarboneto cíclico polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono ou um fragmento de 1 a 20 cerca de 27 átomos de carbono que foi obtido por substituição de átomos de hidrogênio igual à soma de $a + c + e$;

25 cada ocorrência de R^5 é independentemente selecionada de um fragmento de hidrocarboneto polivalente de 1 a cerca de 28 átomos de carbono ou um fragmento de heterocarbono cíclico polivalente de 1 até cerca de 27 átomos de carbono que foi obtido pela substituição dos átomos de hidrogênio iguais à soma de $c + e$;

cada ocorrência de X^1 é independentemente selecionada de grupos hidrolisáveis consistindo de $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^6$ e $R^6C(=O)O-$, em que R^6 é qualquer grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono;

30 cada ocorrência de X^2 e X^3 é independentemente selecionada do grupo consistindo de hidrogênio, R^6 , em que R^6 é um grupo de hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, X^1 , em que X^1 é independentemente selecionado do grupo consistindo de $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^6$ e $R^6C(=O)O-$, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto monovalente com de 1 a 20 átomos de carbono, e grupos contendo $-SiO$ que resultam da condensação de silanóis;

35 cada ocorrência dos subscritos a , b , c , d , e , m , n , o , p e x é independentemente dada por a , c e e são de 1 até cerca de 3; b é de 1 até cerca de 5; d é de 1 até cerca de 5; m e p são de 1 até cerca de 100; n é de 1 até cerca de 15; o é 0 até cerca de 10; e x é 1 até cer-

ca de 10;

(b) enchimento inorgânico; e

(c) borracha.

5 47. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender ainda (d) substâncias de cura e, opcionalmente, pelo menos um outro aditivo selecionado do grupo consistindo de compostos de enxofre, ativadores, retardadores, aceleradores, aditivos de processamento, óleos, plastificantes, resinas aderentes, sílicas, enchimentos, pigmentos, ácidos graxos, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes peptizantes, materiais de reforço e suas misturas.

10 48. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o componente de borracha é pelo menos uma borracha vulcanizável com enxofre selecionada do grupo consistindo de homopolímeros de dieno conjugados e copolímeros, copolímeros de pelo menos um dieno conjugado e composto vinil aromático e suas misturas.

15 49. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o componente de borracha é pelo menos uma borracha natural.

20 50. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o componente de borracha é pelo menos uma borracha derivada por polimerização de emulsão.

25 51. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a borracha derivada por polimerização de emulsão é pelo menos tal borracha selecionada do grupo consistindo de borracha de estireno/butadieno, borracha de estireno-butadieno preparada por emulsão, terpolímero e copolímeros de etileno-propileno, borracha de butadieno/acrilonitrila, borracha de polibutadieno e borracha de estireno/butadieno/acrilonitrila.

30 52. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o componente de borracha é pelo menos uma borracha derivada de polimerização com solvente.

30 53. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a borracha derivada de polimerização com solvente é borracha de estireno/butadieno contendo de cerca de 5 até cerca e 50 por cento de conteúdo de vinil.

35 54. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a borracha derivada de polimerização com solvente é borracha de estireno/butadieno contendo de cerca de 9 até cerca e 36 por cento de conteúdo de vinil.

55. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que os dienos conjugados são selecionados do grupo consistindo de isopreno, 1,3-butadieno, estireno e alfa-metilestireno, e suas misturas.

56. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **5 CARACTERIZADA** pelo fato de que polibutadieno é de cerca de 90 por cento em peso na forma de cis-1,4-butadieno.

57. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **10 CARACTERIZADA** pelo fato de que a borracha é selecionada do grupo consistindo de borracha cis-1,4-poliisopreno, borracha de copolímero de estireno/butadieno preparada por polimerização com emulsão, borracha de estireno/butadieno preparada por polimerização com solução orgânica, borracha de 3,4-poliisopreno, borracha de isopreno/butadieno, borracha de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, borracha de polibutadieno com teor de vinil médio, em que a borracha de polibutadieno com teor de vinil médio tem de cerca de 35 até 50 por cento em peso de vinil, borracha de polibutadieno com teor de vinil alto, em que a borracha de polibutadieno com teor de vinil alto tem de cerca de 50 até 75 por cento em peso de vinil, copolímeros de estireno/isopreno, borracha de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparada por polimerização de emulsão e borracha de copolímero de butadieno/acrilonitrila.

58. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **20 CARACTERIZADA** pelo fato de que o estireno/butadieno derivado de polimerização de emulsão tem um conteúdo de estireno de cerca de 20 até cerca de 28 por cento em peso.

59. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 58, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o estireno/butadieno derivado de polimerização de emulsão tem um conteúdo de estireno de cerca de 30 até cerca de 45 por cento em peso.

60. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **25 CARACTERIZADA** pelo fato de que a borracha de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparado por polimerização de emulsão contém de cerca de 2 até cerca de 40 por cento em peso de acrilonitrila.

61. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **30 CARACTERIZADA** pelo fato de que o polissulfeto de núcleo cíclico silado é qualquer um dos isômeros de 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratriadecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4-ditriatridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5-tritriatridecil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(12-trietoxissilil-3,4,5-tetratiadodecil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(11-trietoxissilil-3,4-tetratiaunidecil)cicloexano 4-(3-trietoxissilil-1-tiaetil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6,7-pentatiatridecil)cicloexano; 4-(6-dietoximetilsilil-2-tiaexil)-1,2-bis-(13-trietoxissilil-3,4,5,6-

tetratriodecil)cicloexano; 4-(4-trietoxissilil-2-tiabutil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(7-trietoxissilil-3-tiaeptil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)cicloexano; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)benzeno; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)benzeno; 4-(5-trietoxissilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4-ditianonil)benzeno; tetrassulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-2-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etila; trissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexil]etil; dissulfeto de bis-2-[4-(3-trietoxissilil-1-tiapropil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexil]etila; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)fenil]etila; tetrassulfeto de bis-2-[4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5-tritianonil)natil]etila; trissulfeto de bis-2-[4-(4-dietoximetilsilil-2-tiabutil)-3-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloeptil]etila; disulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)ciclooctil]etila; dissulfeto de bis-2-[4-(4-trietoxissilil-2-tiaetil)-3-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)ciclododecil]etila; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(9-trietoxissilil-3,4,5,6-tetratianonil)cicloexano; 4-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,2-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 2-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-1,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano; 1-(6-trietoxissilil-3-tiaexil)-2,4-bis-(7-trietoxissilil-3,4-ditiaeptil)cicloexano, e suas misturas.

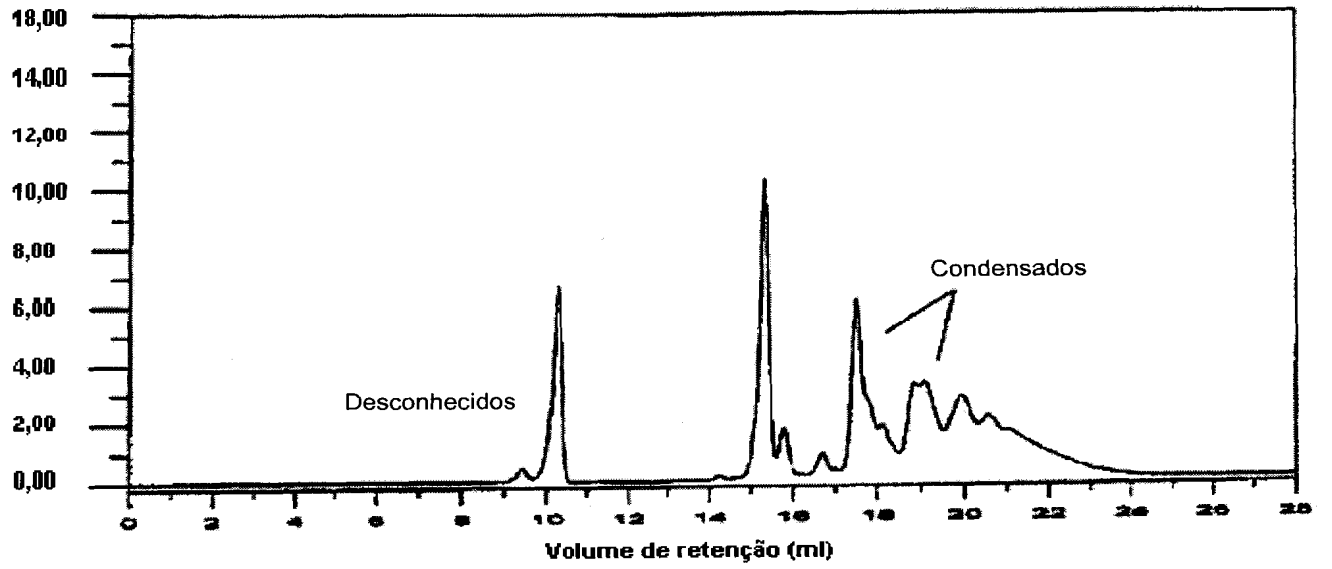
62. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade total de polissulfeto de núcleo cíclico silado presente na composição de borracha é de cerca de 0,05 até cerca de 25 partes em peso por cem partes em peso de borracha.

63. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade total de polissulfeto de núcleo cíclico silado presente na composição de borracha é de cerca de 1 até cerca de 10 partes em peso por cem partes em peso de borracha.

64. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 63, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o enchimento é de cerca 5 até cerca de 100 partes em peso por cem partes.

65. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 63, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o enchimento é de cerca 25 até cerca de 80 partes em peso por cem partes.

Figura 1



RESUMO

“POLISSULFETOS DE NÚCLEO CÍCLICO SILADOS, SUA PREPARAÇÃO E USO NO CAMPO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS”

5 Essa invenção se refere a novos agentes de acoplamento de silano contendo enxofre e aos polímeros orgânicos contendo duplas ligações carbono-carbono. Esses novos silanos podem ser feitos em enchimentos orgânicos e inorgânicos. A invenção também se refere aos artigos de produção, particularmente pneus, feitos a partir das composições elásticas aqui descritas.