

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

(11) **PI 0013332-9 B1**



(22) Data de Depósito: 17/08/2000
(45) Data da Concessão: 11/12/2012
(RPI 2188)

(51) *Int.Cl.:*
C09C 1/30
C09C 3/08
C09C 3/12

(54) Título: **MATERIAL DE ENCHIMENTO QUIMICAMENTE TRATADO, PASTA, PRODUTO DE BORRACHA E ARTIGO POLIMÉRICO.**

(30) Prioridade Unionista: 11/08/2000 US 09/636,310, 19/08/1999 US 60/149,757, 17/12/1999 US 60/172,309, 10/05/2000 US 60/203,428

(73) Titular(es): PPG Industries Ohio, Inc.

(72) Inventor(es): Timothy A. Okei

"MATERIAL DE ENCHIMENTO QUIMICAMENTE TRATADO, PASTA, PRODUTO DE
BORRACHA E ARTIGO POLIMÉRICO"

Descrição da Invenção

A presente invenção se refere a materiais de
5 enchimento e à utilização de tais materiais de enchimento em
composições poliméricas. Mais particularmente, a presente invenção
se refere a materiais de enchimento em partículas ou amorfos tendo
teores de carbono e de mercapto mínimos, um Índice de Conversão de
Silano mínimo, um Índice de Reforço Padrão mínimo e polímeros, por
10 exemplo, composições de borracha curáveis, contendo tais materiais
de enchimento. Mais particularmente, a presente invenção se refere
a um material de enchimento hidrofobizado e funcionalizado, aqui a
seguir denominado como um "material de enchimento modificado", o
qual melhora a eficiência de produção de composições poliméricas,
15 tal como na composição de uma borracha, e a performance de
produtos polimerizados ou curados, por exemplo, pneus.

Na produção de composições poliméricas, é comum a
incorporação de materiais de reforço de enchimento para melhorar
as propriedades físicas do polímero. As superfícies de tais
20 materiais de enchimento são frequentemente modificadas para
aumentar a reatividade e conseqüentemente os acoplamentos bi e
tridimensionais do material de enchimento no interior da
composição polimérica. É convencional na indústria da borracha a
incorporação de negro de fumo e outros materiais de reforço de
25 enchimento na borracha natural e sintética para aumentar como
propriedades físicas do produto vulcanizado de borracha curada. Os
materiais de enchimento tipicamente utilizados para reforçar tais

composições poliméricas incluem materiais de enchimento naturais e sintéticos.

Um dos principais materiais de enchimento não à base de carbono utilizados na indústria da borracha é sílica precipitada amorfa. este material de enchimento à base de sílica é utilizado para inferir uma maior resistência à tração, resistência a cisalhamento e resistência a abrasão a um produto de borracha vulcanizado. Materiais de enchimento à base de sílica também são utilizados em combinação com negros de fumo para a obtenção de uma quilometragem máxima em pneus para veículos de passageiros e pneus "off-the-road", por exemplo, pneus para operações de mineração e escavação e para equipamentos para a construção de estradas. Tais aplicações se tornaram bem conhecidas.

Quando utilizados como o único material de enchimento de reforço, materiais de enchimento à base de sílica que não estão bem dispersos e/ou acoplados na borracha não proporcionam a melhor performance geral obtida pela utilização separada de negros de fumo. Isto é observado mais prontamente em produto de borracha vulcanizados utilizados para pneus, por exemplo, almas para pneus.

Diversos agentes de ligação, por exemplo, titanatos, zirconatos e silanos, foram sugeridos para utilização com os materiais de enchimento à base de sílica quando tais materiais de enchimento são incorporados em composições poliméricas, por exemplo, borracha, de modo a melhorar a performance de um produto de borracha vulcanizado. Entre os diversos organoagentes de ligação à base de silanos sugeridos para tal utilização estão os mercaptoalquiltrialcoxisilanos, por exemplo, mercaptopropiltrimeto

xisilano. Foi observado que o uso de quantidades apropriadas de tais agentes de ligação, particularmente mercaptopropiltrimetóxi silano, em material de enchimento à base de borrachas sintéticas reforçadas com sílica proporciona uma performance pelo menos 5 equivalente àquela do borracha sintética reforçada com negro de fumo em diversas propriedades físicas importantes tais como o módulo de resistência a 300%, resistência à tração e à abrasão.

O elevado custo dos mercaptoalquiltrialcoxisilanos, os odores irritantes associados com os materiais básicos e o tempo 10 e a energia necessários para misturar os mesmos nas composições de borracha impediram um uso mais amplo de materiais de enchimento à base de sílica como o principal material de enchimento de reforço em aplicações de borracha em grande volume. A patente norte-americana No. 4,436,847 descreve como aumentar a eficiência de 15 agentes de ligação à base de silanos, particularmente mercapto agentes de ligação à base de silanos, através da utilização de um alcoxissilano em combinação com o silano para formar uma composição de ligação. Em uma realização específica descrita nessa patente, a composição de ligação de silano é formulada com o material de 20 enchimento à base de sílica em um líquido não reativo o qual é quimicamente inerte com relação à composição de ligação e material de enchimento à base de sílica para preparar um aditivo para a composição da borracha, isto é, um concentrado de sílica-silano.

A patente norte-americana No. 5,116,886 descreve um 25 processo em duas etapas no qual a superfície de materiais de enchimento naturais ou sintéticos, óxidos ou silicatos é modificada através da utilização de determinados compostos de silicone orgânico. Na primeira etapa, o composto de silicone

orgânico é intensamente misturado com o material de enchimento numa temperatura abaixo de 60 °C. Na segunda etapa, a mistura é submetida a uma temperatura de a partir de 60 a 160 °C para completar a modificação da superfície do material de enchimento.

5 A patente norte-americana No. 5.908.660 também descreve um método em duas etapas para o preparo de sílica hidrofóbica. Na primeira etapa, uma suspensão aquosa de sílica precipitada é contatada com um composto de silicone orgânico na presença de uma quantidade catalisadora de um ácido para efetuar
10 hidrofobização da sílica precipitada. na segunda etapa, a suspensão aquosa da sílica hidrofóbica precipitada é contatada com um solvente orgânico imiscível em água a uma relação em peso de solvente para sílica maior que 5:1 para efetuar a separação da sílica hidrofóbica precipitada a partir da fase aquosa.

15 Foi agora descoberto que um material de enchimento modificado, por exemplo, um óxido inorgânico em partículas ou amorfo, o qual é uma sílica precipitada amorfa, caracterizada por um teor de carbono maior que 1% em peso, um teor de enxofre maior que 0,15% em peso, um Índice de Conversão de Silano (descrito aqui
20 a seguir) de pelo menos 0,3, e uma Resistência à Tração Padrão de pelo menos 4 pode ser preparado. Os processos descritos na patente norte-americana No. 5.908.660 podem ser melhorados e utilizados para produzir o material de enchimento modificado da presente invenção pela utilização de uma determinada combinação
25 de agentes de funcionalização e hidrofobização em uma suspensão aquosa de óxido inorgânico tendo um pH de 2,5 ou menos e tratar a suspensão aquosa acídica de materiais de enchimento modificados

com agentes de neutralização de ácido para aumentar o pH da suspensão para uma faixa de a partir de 3,0 a 10.

Conforme aqui utilizado, um agente de funcionalização é um reagente químico o qual pode causar com que um óxido inorgânico seja covalentemente ligado à composição polimérica no qual o mesmo é utilizado. O agente de hidrofobização é um composto químico o qual pode se ligar a e/ou ser associado com um óxido inorgânico até a extensão que o mesmo causa uma redução na afinidade por água do óxido inorgânico enquanto aumentando a afinidade do óxido inorgânico pela composição polimérica orgânica na qual o mesmo é utilizado.

A acima mencionada Resistência à Tração Padrão de pelo menos 4 indica um maior reforço da composição de borracha. Um maior reforço se traduz em uma melhora na durabilidade mecânica do produto, a qual é evidenciada por uma maior resistência a cisalhamento, dureza e resistência à abrasão. Em adição às propriedades melhoradas, o material de enchimento modificado tem o benefício de exigir menos tempo e energia para ser incorporado à composição de borracha polimérica.

20 Descrição Detalhada da Invenção

Além de nos exemplos de operação, ou onde de outra forma indicado, todos os números indicando quantidades, relações, faixas e outras aqui utilizados devem ser entendidos como estando modificados, em todos os casos, pela expressão "aproximadamente".

25 O material de enchimento modificado à base de sílica precipitada amorfa de acordo com a presente invenção pode ser produzido por qualquer método o qual resulte em tal material de

enchimento, isto é, um óxido inorgânico, sílica tendo um teor de carbono maior que 1% em peso, preferivelmente, pelo menos 1,5%, e, mais preferivelmente, pelo menos 2,0%; um teor de enxofre maior que 0,1% em peso, preferivelmente, pelo menos 0,3% em peso, e, mais preferivelmente, pelo menos 0,6% em peso; um Índice de Conversão de Silano, de pelo menos 0,3, preferivelmente, pelo menos 0,4, e, mais preferivelmente, pelo menos 0,5 e uma Resistência à Tração Padrão de pelo menos 4,0, preferivelmente, pelo menos 4,5, e, mais preferivelmente, pelo menos 5,0. O material de enchimento modificado à base de sílica de acordo com a presente invenção pode adicionalmente ser caracterizado por um Brunauer-Emmett-Teller (BET) modificado, isto é, uma área de superfície de ponto único de a partir de 20 a 350 m²/g, preferivelmente, a partir de 40 a 300 m²/g e, mais preferivelmente, de a partir de 100 a 200 m²/g, um pH de a partir de 5 a 10, preferivelmente, a partir de 5,5 a 9,5, mais preferivelmente, a partir de 6,0 a 9,0 e, mais preferivelmente, um pH de a partir de 6,5 a 7,5 ou o pH do produto pode variar entre qualquer combinação destes valores, inclusive das faixas indicadas; e uma porcentagem de carbono extraível Soxhlet de menos que 30%, preferivelmente, menos que 25% e, mais preferivelmente, menos que 20%, por exemplo, 15%. Os métodos para determinação das características acima mencionadas do material de enchimento modificado estão descritos no Exemplo 9.

O material de enchimento utilizado para preparar o material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção é um óxido inorgânico definido aqui como qualquer material sólido inorgânico particulado ou amorfo o qual possua

ou oxigênio (quimicamente absorvido ou covalentemente ligado) ou hidroxila (ligada ou livre) em sua superfície exposta. Em adição, o óxido inorgânico é um material o qual é adequado para utilização em diversos processos de moldagem, composição ou
5 revestimento incluindo moldagem por injeção, laminação, moldagem por transferência, moldagem por compressão, composições de borracha, revestimento (tal como por imersão, escovamento, revestimento com faca, revestimento com rolos, revestimento com silk-screen, impressão, revestimento por pulverização e outros),
10 fundição e similares.

O óxido inorgânico ou mistura de 2 ou mais óxidos inorgânicos utilizado para produzir o material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção pode ser natural ou sintético. Tais materiais de enchimento incluem óxidos dos metais
15 nos Períodos 2, 3, 4, 5 e 6 dos Grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb (exceto carbono), Va, VIa, VIIa, e VIII da Tabela Periódica dos Elementos em "Advanced Inorgânico Chemistry: A Comprehensive Text", by F. Albert Cotton et al, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 1980. Entre os silicatos naturais, como caulinas ou argilas
20 são especialmente adequados. Entretanto, kieselguhr ou terras diatomáceas também podem ser utilizadas. Óxido de alumínio, hidróxido de alumínio ou trihidrato de alumínio e dióxido de titânio, os quais podem ser obtidos a partir de depósitos naturais, podem ser citados a título de exemplo como materiais de
25 enchimento. Materiais de enchimento sintéticos adequados são os silicatos de alumínio, silicatos, pirogênicos, coloidais e como sílicas precipitadas.

A expressão "silicatos de alumínio" pode ser descrita como materiais naturais ou sintéticos nos quais os
30 átomos de silício do dióxido de silício são parcialmente

trocados, ou substituídos, ou naturalmente ou sinteticamente, por átomos de alumínio. Por exemplo, 5 a 90, alternativamente 10 a 30% de átomos de silício do dióxido de silício podem ser trocados, ou substituídos, naturalmente ou sinteticamente, por átomos de alumínio para proporcionar um silicato de alumínio. Um processo adequado para uma tal preparação pode ser descrito, por exemplo, como por uma co-precipitação por ajuste de pH da solução básica, ou mistura, de silicatos e aluminatos também, por exemplo, por uma reação de um composto químico entre SiO_2 , ou silanóis sobre uma superfície do dióxido de silício, e NaAlO_2 . Por exemplo, em um tal processo de co-precipitação, a sílica precipitada sintética e o silicato de alumínio podem ter de 5 a 95 de sua superfície composta de meios de sílica e, correspondentemente, 95 a 5% de sua superfície composta de meios de alumínio.

Exemplos de silicatos de alumínio naturais incluem Muscovito, Berílio, Dicroíto, Sepiolato e Caolinira. Exemplos de silicatos de alumínio sintéticos incluem Zeolito e aqueles os quais podem ser representados por fórmulas tal como, por exemplo, $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z]$; $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y(\text{YO})]$; na qual Y é magnésio ou cálcio.

Preferivelmente, o óxido inorgânico utilizado para produzir o material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção é silicato de alumínio, sílica coloidal, sílica precipitada ou misturas das mesmas e, mais preferivelmente, é a sílica precipitada de o tipo comumente empregado para composição com borracha. Diversas sílicas comercialmente disponíveis como quais podem ser consideradas para uso na presente invenção incluem sílicas comercialmente disponíveis a partir de PPG Industries sob a marca Hi-Sil com designações 210, 243, e outras;

sílicas disponíveis a partir de Rhone-Poulenc, com, por exemplo, designações de Z1165MP e Z165GR e sílicas disponíveis a partir de Degussa AG com, por exemplo, designações VN2 e VN3, e outras.

A sílica precipitada utilizada para produzir o material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção pode ser produzida, por exemplo, por precipitação acídica a partir de soluções de silicatos, por exemplo, silicato de sódio. O método de preparação da sílica precipitada não é limitativo para a presente invenção e irá depender das propriedades desejadas da sílica, tal como a área de superfície e o tamanho de partícula necessários para uma determinada aplicação.

A área de superfície BET da sílica precipitada utilizada no preparo da sílica modificada de acordo com a presente invenção geralmente estará dentro de uma faixa de a partir de 50 m²/g a 1000 m²/g e, preferivelmente, estará dentro de uma faixa de a partir de 100 m²/g a 500 m²/g.

A sílica precipitada utilizada para formar a sílica modificada pode ser na forma de uma suspensão aquosa a partir de etapas de produção que antecedem a etapa de secagem, tal como uma pasta formada durante precipitação ou como um bolo de filtro novamente liquefeito. A suspensão também pode ser formada pela nova dispersão da sílica seca em um solvente orgânico e/ou aquoso. A concentração de sílica hidrofílica precipitada na suspensão orgânica e/ou aquosa não é crítica e pode estar dentro de uma faixa de aproximadamente 1 a 90% em peso. Preferivelmente, a concentração de sílica hidrofílica precipitada é dentro de uma faixa de a partir de 1 a 50% em peso, e, mais preferivelmente, dentro de uma faixa de a partir de 1 a 20% em peso.

O Índice de Conversão de Silano é definido pela

equação $T^3/(T^1 + T^2 + T^3)$. Os valores para T^1 , T^2 e T^3 são determinados pelo estado sólido ^{29}Si NMR e representam unidades silano reagidas. O Índice de Conversão de Silano proporciona uma indicação do grau de reação ou bi-orientação dos silanos em átomos de Si adjacentes e um com o outro. Quanto maior o número de índice, maior a quantidade de bi-orientação entre o silano, a superfície da sílica e silanos adjacentes. T^1 representa uma unidade silano quimicamente ligada em um local a ou à superfície da sílica ou um outro silano. T^2 representa uma unidade silano quimicamente ligada em dois locais a ou um átomo de Si sobre a superfície da sílica e a um silano adjacente, dois silanos adjacentes ou à superfície de dois átomos de Si adjacentes, isto é, estruturas parcialmente biorientadas. T^3 representa uma unidade silano quimicamente ligada em três locais a ou um átomo de Si sobre a superfície da sílica e dois silanos adjacentes, dois átomos de Si e um silano ou três unidades de silano.

Acredita-se que um Índice de Conversão de Reação Organometálica, comparável ao índice de Conversão de Silano, pode ser desenvolvido e utilizado por aquelas pessoas versadas na técnica de agentes de acoplamento para proporcionar uma indicação do grau de reação ou bi-orientação de zirconatos e/ou titanatos (sozinhos ou em combinação com silanos) com o óxido inorgânico e com si mesmo.

A Resistência à Tração Padrão a um alongamento de 300% é determinada utilizando um Protocolo de Composição Padrão. O Protocolo de Composição Padrão descrito aqui não inclui a adição de agentes de ligação livres ou não ligados a um lote de borracha. este é uma distinção importante uma vez que outros reportaram valores de módulo a 300% maior que 7,0. Ver a patente norte-americana No. 5.705.137. Nesta patente, Silano X 50-S, a

sílica/borracha agente de acoplamento, foi adicionada durante a composição da borracha. Tipicamente, a adição de tais agentes de ligação a um lote de borracha exige mais tempo para a mistura com a composição.

5 As composições poliméricas, por exemplo, plásticos e/ou resinas, no qual o material de enchimento modificado pode ser adicionado incluem essencialmente qualquer plástico e/ou resina. Incluída nesta definição estão compostos de borracha. Tais polímeros são descritos em "Kirk Othmer Encyclopedia of
10 Chemical Technology", Fourth Edition, 1996, Volume 19, pp 881-904, cuja descrição é aqui incorporada a título de referência. O material de enchimento modificado pode ser misturado com o polímero ou os componentes polimerizáveis dos mesmos enquanto a forma física do polímero ou componentes polimerizáveis é em
15 qualquer líquido ou forma para composição tal como uma solução, suspensão, látex, dispersão, e outros. Como composições poliméricas contendo o material de enchimento modificado pode ser triturada, misturada, moldada e curada, por qualquer maneira conhecida na técnica, para formar um artigo polimérico tendo
20 disperso no mesmo 10 a 150 partes por 100 partes de polímero de material de enchimento modificado. Polímeros adequados incluem, a título de exemplo, resinas termoplásticas e termoestáveis, compostos de borracha e outros polímeros tendo propriedades elastoméricas.

25 Os polímeros podem ser resinas alquidas, resinas alquidas modificadas por óleo, poliésteres não saturados, óleos naturais, (por exemplo, linseed, tung, soja), epóxidos, nylons, poliéster termoplástico (por exemplo, polietilenotereftalato, polibutilenotereftalato), policarbonatos, isto é, termoplástico e
30 termoestável, polietilenos, polibutilenos, poliestirenos,

polipropilenos, etileno propileno co- e terpolímeros, acrílicos (homopolímero e copolímeros de ácido acrílico, acrilatos, metaacrilatos, acrilamidas, seus sais, hidrohaletos, e outras), resinas fenólicas, polioximetileno (homopolímeros e copolímeros),
5 poliuiretanos, polisulfonas, borrachas de polisulfitos, nitroceluloses, butiratos de vinila, vinilas (cloreto de vinila e/ou acetato de vinila contendo polímeros), etil celulose, the acetatos de celulose e butiratos, viscoses de rayon, shellac, ceras, etileno copolímeros (por exemplo, etileno-acetato de
10 vinila copolímeros, etileno-ácido acrílico copolímeros, etilenoacrilato copolímeros), borrachas orgânicas, graxas de silicone, resinas e borrachas e outros.

A quantidade de material de enchimento modificado a qual pode ser utilizada em uma composição polimérica pode variar
15 a partir de 5 até 70% em peso, com base no peso total da composição plástica. Por exemplo, a quantidade típica de material de enchimento modificado utilizado em um copolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é a partir de 30 a 60% em peso, em um copolímero acrilonitrila-estireno-acrilato é 5 a 20%
20 em peso, policetonas alifáticas é 15 a 30% em peso, resinas alquidas (para tintas e corantes) é 30 a 60% em peso, em oleofinas termoplásticas é 10 a 30% em peso, em resinas epóxi é a partir de 5 a 20% em peso, em copolímero de estireno vinilacetato é até 60% em peso, em copolímero de etileno etil acetato é até
25 80% em peso, em polímeros líquidos cristalinos (LCP) é 30 a 70% em peso, em resinas fenólicas é 30 a 60% em peso e em polietileno a quantidade é usualmente maior que 40% em peso.

Particularmente, borracha orgânica e borracha de silicone são preferidas. Exemplos de tais borrachas incluem
30 borracha natural; aquelas formadas a partir da homopolimerização

de butadieno e seus homólogos e derivados tal como: cis-1,4-poliisopreno; 3,4-poliisopreno; cis-1,4-polibutadieno; trans-1,4-polibutadieno; 1,2-polibutadieno; e aquelas formadas a partir da copolimerização de butadieno e seus homólogos e derivados com um
5 ou mais monômeros copolimerizáveis contendo insaturações etilênicas tal como estireno e seus derivados, vinil-piridina e seus derivados, acrilonitrila, isobutileno e acrilatos alquil-substituídos tal como metilmetaacrilato. Exemplos incluem borracha de copolímero de estireno-butadieno compostas de
10 diversas porcentagens de estireno e butadieno e empregando os diversos isômeros de butadieno conforme desejado (aqui a seguir "SBR"); terpolímeros de estireno, isopreno e polímeros de butadienos, e seus diversas isômeros; copolímeros à base de acrilonitrila e composições de borracha de terpolímero; e
15 composições de borracha à base de isobutileno; ou a mistura dos mesmos, conforme descritos, por exemplo, nas patentes norte-americanas Nos. 4.530.959; 4.616.065; 4.748.199; 4.866.131; 4.894.420; 4.925.894; 5.082.901; e 5.162.409.

Outros polímeros orgânicos adequados são copolímeros
20 de etileno com outros olefinas alfa elevadas tal como propileno, buteno-1 e penteno-1 e um dieno monômero. Os polímeros orgânicos podem ser em bloco, aleatóreos, ou sequenciais e podem ser preparados por processos de emulsão (por exemplo, e-SBR) ou de solução de polimerização (por exemplo, s-SBR). Outros polímeros
25 os quais podem ser utilizados incluem aqueles os quais são parcialmente ou totalmente funcionalizados incluindo polímeros acoplados ou com múltiplas derivações. Exemplos específicos de outras borrachas orgânicas funcionalizadas incluem borracha de policloropreno, de clorobutil e de bromobutil, bem como borracha
30 de isobutileno-co-parametilestireno bromada. como borrachas

orgânicas preferidas são polibutadieno, s-SBR e misturas dos mesmos.

Exemplos de borrachas de silicone incluem composições de polisiloxano orgânico nas quais o polisiloxano orgânico é linear ou com derivações e, opcionalmente, pode conter, em adição aos grupos hidrocarbonetos, determinados grupos reativos tal como, por exemplo, hidroxil, grupos hidrolizáveis, grupos alquenila tal como vinil, hidrogênio, fluoro, e fenil. Outros exemplos adicionais são apresentados na patente norte-americana No. 5.009.874 na coluna 5, linha 27 até a coluna 6, linha 23, cujo relatório descritivo é, em sua totalidade, aqui incorporada a título de referência.

Preferivelmente, a composição polimérica é uma borracha curável. A expressão "borracha curável" é considerada como incluindo borracha natural e suas diversas formas em bruto e tratada bem como diversas borrachas sintéticas. Por exemplo, borracha curável pode incluir combinações de SBR e borracha de butadieno (BR), SBR, BR e borracha natural e qualquer outra combinação de materiais previamente descrita como borracha orgânica. Na descrição de acordo com a presente invenção, como expressões "borracha", "elastômero" e "elastômero de borracha" pode ser utilizado uma em substituição à outra, a menos que de outra forma indicado. como expressões "composição de borracha", "borracha composta" e "composto de borracha" são utilizados uma em substituição à outra para fazer referência a borracha a qual foi mesclada ou misturada com diversas ingredientes e materiais e tais expressões são bem conhecidas daquelas pessoas versadas na técnica de misturas de borracha ou composições de borracha.

O material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção pode ser preparado através da utilização da

etapa A sozinha ou ambas como etapas A e B para o preparo de sílica hidrofóbica e sílica defumada reveladas nas patentes norte-americanas Nos. 5.908.660 e 5.919.298, respectivamente, cujos relatórios descritivos são aqui incorporados a título de referência, com como seguintes modificações. A quantidade de ácido utilizado resulta em um pH de 2,5 ou menos na suspensão aquosa, preferivelmente, um pH de 2,0 ou menos, mais preferivelmente, um pH de 1,0 ou menos e, mais preferivelmente, um pH de 0,5 ou menos; o produto químico modificante utilizado é uma combinação de bis(alcoxisililalquil)polisulfito e um não-enxofre contendo composto organometálico, o qual é denominado aqui a seguir como composto organometálico não-enxofre, em uma relação de peso do bis(alcoxisililalquil)polisulfito para o composto organometálico não-enxofre de pelo menos 0,05:1, preferivelmente, a partir de 0,05:1 a 10:1, mais preferivelmente a partir de 0,1:1 a 5:1, mais preferivelmente a partir de 0,2:1 a 2:1 e, mais preferivelmente, a partir de, por exemplo, a partir de 0,5:1 a 1:1, ou a relação de peso pode variar entre qualquer combinação destes valores, inclusive dos valores indicados, por exemplo, a partir de 0,1 a 0,5; e após o tratamento químico de reação ser completado, a acidez (ou adicionada ou gerada in situ pela hidrólise dos compostos organometálicos halogenados) é neutralizado. Tipicamente após completar o tratamento químico de reação, o pH da suspensão aquosa resultante é aumentada para uma faixa de pH de a partir de 3 a 10. Os agentes de neutralização podem ser de qualquer tipo tipicamente utilizado para aumentar o pH de uma solução ácida, desde que as propriedades do material de enchimento modificado não sejam adversamente afetadas. Agentes de neutralização adequados incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônia e bicarbonato de sódio. A

neutralização do material de enchimento modificado também pode ser realizada pela adição de amônia gasosa para a solução aquosa durante a pulverização a seco.

O ácido utilizado na etapa (A) pode ser de muitos
5 tipos, orgânico e/ou inorgânico. O ácido catalisador preferido é inorgânico. Exemplos de ácidos catalisadores adequados incluem ácido hidrolórico, ácido hidrobromico, ácido hidroiódico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, e ácido benzenosulfônico. Um ácido catalisador ou a mistura de dois ou
10 mais ácidos catalisadores pode ser empregada conforme desejado. Quando o reagente organometálico é, por exemplo, um clorosilano, a quantidade catalisadora do ácido pode ser gerada *in situ* pela hidrólise do clorosilano ou pela reação do clorosilano diretamente com hidroxilas do óxido inorgânico.

15 A temperatura na qual a etapa (A) é realiza não é crítica e está usualmente dentro de uma faixa de a partir de 20 °C a 250 °C, embora temperaturas ligeiramente maiores ou ligeiramente menores possam ser utilizadas, quando desejado. A temperatura de reação irá depender dos reagentes utilizados, por
20 exemplo, o composto organometálico, o ácido e, se utilizado, um co-solvente. Preferivelmente, a etapa (A) é realizada a temperaturas na faixa de a partir de 30 °C a 150 °C, embora a etapa (A) pode ser realizada na temperatura de refluxo da pasta utilizada na etapa (A) quando esta é desejada.

25 Na reação acima descrita, o produto químico modificante ou agente de acoplamento pode ser uma combinação de agente(s) de funcionalização em substituição ao bis(alcoxisililalquil)polisulfito e agente(s) de hidrofobização em substituição ao composto organometálico não-enxofre. A
30 combinação de agentes de funcionalização e hidrofobização pode

ser utilizada nas mesmas relações em peso especificadas para a combinação de bis(alcoxisililalquil)polisulfito para o composto organometálico não-enxofre. Exemplos de grupos reativos que o agente de funcionalização pode conter incluem, mas não estão limitados a vinil, epóxi, glicidóxi e (meta)acrilóxi. Grupos sulfito, polisulfito e mercapto também podem ser os grupos reativos do agente de funcionalização, desde que os mesmos não sejam associados com os reagentes representados pelas fórmulas químicas I e VII, aqui incluídas. Como o agente de hidrofobização, materiais incluem mas não limitados a produtos químicos tal como gorduras e óleos naturais ou sintéticos e o composto organometálico não-enxofre representado pelas fórmulas químicas II, III, IV, V e misturas de tais agentes de hidrofobização.

A etapa inicial de contatar a suspensão aquosa acidica de sílica precipitada de óxido inorgânico com uma combinação de bis(alcoxisililalquil)polisulfito e composto organometálico não-enxofre, preferivelmente, um não-enxofre composto de silicone orgânico, pode adicionalmente incluir a adição de um solvente miscível em água em quantidade suficiente para facilitar sua reação com o óxido inorgânico de sílica precipitada. O solvente atua como um agente de transferência de fase acelerando a interação da combinação de enxofre hidrofóbico e composto organometálico não-enxofre silano com o óxido inorgânico hidrofílico. Quando utilizado, a quantidade do solvente orgânico miscível em água irá tipicamente compreender pelo menos 5% em peso da suspensão aquosa, mais preferivelmente, a partir de 15 a 50% em peso e, mais preferivelmente, a partir de 20 a 30% em peso da suspensão aquosa ou a porcentagem em peso pode variar entre qualquer combinação destes valores, inclusive

os valores indicados. Solventes miscíveis em água adequados incluem, por exemplo, álcoois tal como etanol, isopropanol e tetrahidrofurano. Preferivelmente, isopropanol é utilizado como o solvente orgânico miscível em água. aaa

5 Um surfactante também pode ser utilizado na etapa inicial ou em combinação com o solvente orgânico miscível em água ou no lugar do solvente orgânico miscível em água, numa quantidade suficiente para facilitar modificação química do óxido inorgânico de sílica precipitada o

10 bis(alcoxissililalquil)polisulfato e composto organometálico não-enxofre. O surfactante pode ser não iônico, aniônico, catiônico, anfotérico ou a mistura de tais surfactantes contanto que não tenha nenhum efeito adverso no desempenho do óxido inorgânico quimicamente modificado resultante e do seu uso intencional.

15 Tipicamente, quando utilizado, o surfactante é empregado num nível que varia a partir de 0.05 a 10% em peso da suspensão aquosa, mais preferivelmente, a partir de 0,1 a 5% em peso, e, mais preferivelmente, a partir de 0,1 a 3% em peso ou a% em peso

20 dos valores mencionados.

Exemplos representativos de surfactantes adequados incluem alquilfenolpoliglicol éteres, por exemplo, p-octilfenol polietilenoglicol (20 unidades) éter, p-nonilfenolpolietilenoglicol (20 unidades) éter, alquilpolietilenoglicol éteres,

25 por exemplo, dodecilpolietilenoglicol (20 unidades) éter, poliglicóis, por exemplo, polietilenoglicol 2000, alquiltrimetilamônia sais, por exemplo, cloreto de cetiltrimetilamônia (ou brometo), dialquildimetilamônia sais, por exemplo, cloreto de dilaurildimetilamônia, alquilbenzil

30 trimetilamônia sais, alquilbenzenosulfonatos, por exemplo, sódio

p-dodecilbenzenosulfonato, sódio p-nonilbenzenosulfonato, alquilhidrogênio sulfatos, por exemplo, sulfatos lauril de hidrogênio, e sulfatos alquil, por exemplo, sulfato de lauril. O surfactante também pode ser, por exemplo, um polisiloxano 5 polímero ou copolímero tendo um óxido de polietileno de alil com a extremidade bloqueada.

A sílica precipitada utilizada para produzir a sílica modificada precipitada de acordo com a presente invenção pode ser do tipo comumente empregado para composição com 10 borracha. Diversas sílicas comercialmente disponíveis como as quais podem ser consideradas para uso na presente invenção incluem sílicas comercialmente disponíveis a partir da PPG Industries sob a marca Hi-Sil com designações 210, 243, e outras; sílicas disponíveis a partir de Rhone-Poulenc, com, por exemplo, 15 designações de Z1165MP e Z165GR e sílicas disponíveis a partir de Degussa AG com, por exemplo, designações VN2 e VN3, e outras.

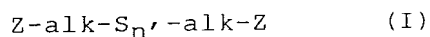
Tais materiais de enchimento à base de sílica (denominados aqui também como materiais de enchimento à base de sílica) podem ser produzidos, por exemplo, por precipitação 20 acídica a partir de soluções de silicatos, por exemplo, silicato de sódio. O método de preparação da sílica precipitada não é limitativo para a presente invenção e irá depender das propriedades desejadas da sílica, tal como área de superfície e tamanho de partícula necessários para uma determinada aplicação.

25 A área de superfície BET da sílica precipitada utilizada no preparo da sílica modificada de acordo com a presente invenção geralmente estará dentro de uma faixa que varia a partir de 50 a 1000, e estará preferivelmente, dentro de uma faixa que varia a partir de 100 a 500

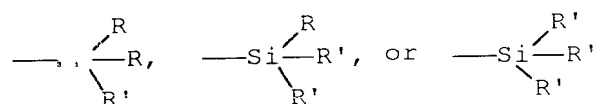
30 A sílica precipitada utilizada para formar a sílica

modificada pode ser na forma de uma suspensão aquosa a partir de etapas de produção que antecedem a etapa de secagem, tal como uma pasta formada durante precipitação ou como um bolo de filtro reliquificado. A suspensão também pode ser formada pela
 5 redispersão da sílica seca numa aquosa e/ou solvente orgânico. A concentração de sílica hidrofílica precipitada numa aquosa e/ou suspensão orgânica não é crítica e pode estar dentro de uma faixa de aproximadamente 1 a 90% em peso. Preferivelmente, a concentração de sílica hidrofílica precipitada está dentro de uma
 10 faixa que varia a partir de 1 a 50% em peso, e, mais preferivelmente, dentro de uma faixa que varia a partir de 1 a 20% em peso.

Bis(alcoxisililalquil)polisulfitos utilizados para produzir os materiais de enchimento modificados à base de sílica
 15 de acordo com a presente invenção são descritos nas Patentes Norte Americanas Nos. 3,873,489 e 5,580,919, cujos relatórios descritivos são aqui incorporados a título de referência, e são representados pela seguinte fórmula I:



20 na qual alk é um hidrocarbono divalente radical tendo a partir de 1 a 18, preferivelmente, 1 a 6, e, mais preferivelmente, 2 a 3, átomos de carbono; n' é um número inteiro de 2 a 12, preferivelmente, 2 a 6 e, mais preferivelmente, 3 a 4; e Z é:



25 na qual R é um grupo alquil tendo a partir de 1 a 4 átomos de carbono ou fenil, e R' é um grupo alcoxi tendo a partir de 1 a 8, preferivelmente, 1 a 4, mais preferivelmente, 1 a 2, átomos de carbono, um grupo cicloalcoxi com a partir de 5 a 8 átomos de

carbono, ou um grupo alquilmercapto de encadeamento reto ou com derivações com a partir de 1 a 8 átomos de carbono. Os grupos R e R' podem ser o mesmo ou diferente. O grupo alk divalente pode ser de encadeamento reto ou com derivações, um grupo alifático de

5 hidrocarboneto saturado ou não saturado ou um grupo cíclico de hidrocarboneto. Os organosilano disulfitos de alta pureza revelados na patente norte-americana No. 5,580,919 requerem que 80% de n' na formula I seja 2.

Exemplos do bis(alcoxisililalquil)-polisulfito

10 incluem: o bis(2-trialcoxisililetil)-polisulfito no qual o grupo trialcoxi é trimetoxi, trietoxi, tri(metiletoxi), tripropoxi, tributoxi, e outros. Até o trioctilóxi e o polisulfito é o di-, tri-, tetra-, penta-, e hexasulfito. O correspondente bis(3-trialcoxisililpropil)-, bis(3-trialcoxisililisobutil), -bis(4-

15 trialcoxisililbutil)-, e outros. Até o bis(6-trialcoxisililhexyl)polisulfito também pode ser utilizado São preferidos uns relativamente simplesmente organosilanos construídos incluindo o bis(3-trimetoxi-, -trietoxi-, e -tripropoxisililpropil)polisulfito; denominados, os di-, tri- e tetrasulfitos.

20 Exemplos específicos de tais bis(alcoxisililalquil)-polisulfitos são descritos na coluna 6, linhas 5-55 da aqui mencionada patente Norte Americana No. 3,873,489 e na coluna 11, linhas 11-41 da patente norte-americana No. No, 5,580,919. Exemplos representativos de tais compostos são: 3,3'-bis(trimetoxisi

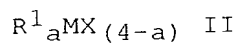
25 lilpropil)disulfito, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfito, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfito, 2,2'-bis(trietoxisililetil)tetrasulfito, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)trisulfito, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trisulfito, 3,3'-bis(tributoxisililpropil)disulfito, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)hexasulfito, e

30 3,3'-bis(trioctoxisililpropil)tetrasulfito e misturas dos mesmos.

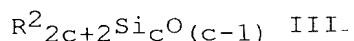
O composto mais preferido é 3,3'-bis(trietoxisililpropil) tetrasulfito (TESPT).

TESPT estão disponíveis sob a marca registrada de Si-69 a partir de Degussa Corp. É relatado a ser uma mistura de
 5 3,3'-bis(trietoxisililpropil)monosulfito, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfito, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trisulfito, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfito e sulfitos homólogos mais altos tendo uma média de sulfitos de 3.5.

O composto organometálico não-enxofre como os quais
 10 podem ser utilizados para produzir o material de enchimento de sílica modificada de acordo com a presente invenção pode ser pelo menos um composto organometálico não-enxofre ou uma mistura de composto organometálico não-enxofre selecionado a partir do grupo consistindo de composto organometálico(s) representado pela
 15 fórmula II:



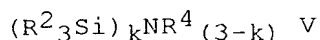
o composto organometálico(s) representado pela fórmula III:



o composto organometálico(s) representado pela fórmula IV:



e o composto organometálico(s) representado pela fórmula V:



na qual cada M é independentemente silicene, titânio ou zirconio; cada R^1 é independentemente um grupo de hidrocarboneto que varia
 25 a partir de 1 a 18 átomos de carbono ou R pode ser um grupo organofuncional de hidrocarboneto que varia a partir de 1 a 12 átomos de carbono onde, por exemplo a funcionalidade é amino, ácido carboxílico, carbinol éster ou amido; cada X é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo de

halogênio, amino, grupos alcoxi que variam a partir de 1 a 12 átomos de carbono e grupos acilóxis que variam a partir de 1 a 12 átomos de carbono, a é o número inteiro 1, 2 ou 3; cada R² é independentemente halo, hidroxil, ou um grupo de hidrocarboneto
5 contendo a partir de 1 a 18 átomos de carbono com a provisão de pelo menos 50 por cento de mole do R² substituintes são grupos de hidrocarbonetos contendo a partir de 1 a 18 átomos de carbono, c é um número inteiro que varia a partir de 2 a 10,000; cada R³ é independentemente halo, hidroxil, ou um grupo de hidrocarboneto
10 contendo a partir de 1 a 18 átomos de carbono e d é um número inteiro que varia a partir de 3 a 20; cada R⁴ é independentemente hidrogênio ou um grupo de hidrocarboneto contendo a partir de 1 a 18 átomos de carbono e k é 1 ou 2; e os grupos de halogênio ou (halo) são selecionados a partir de cloro, bromo, iodo ou flúor.
15 Conforme a definição dos substituintes mostrados nas fórmulas II, III, IV e V, como símbolos tendo o mesmo significado a não ser se indicado contrariamente.

Na formula II cada R¹ pode ser um grupo de hidrocarboneto monovalente saturado ou não saturado ou um grupo
20 de hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído. R¹ pode ser, por exemplo, grupos alquil tais como metil, etil, propil, iso-propil, iso-butil, t-butil, n-butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, e dodecil; grupos alquenila tais como vinil, alil, e hexenil; grupo alquil substituído tal como
25 clorometil, 3,3,3-trifluoropropil, e 6-clorohexil; grupos cicloalquil tais como ciclohexil e ciclooctil; grupos aril tais como fenil e naftil; e grupos aril substituídos tais como benzil, toлил e etilfenil.

Quando X é um halogênio na formula II, é preferido
30 que o halogênio seja cloro. quando X é um grupo alcoxi, X pode

ser, por exemplo, metoxi, etoxi, e propoxi. quando X é um grupo acilóxi, X pode ser, por exemplo, acetoxi. mais preferido é quando cada X é selecionado a partir do grupo consistindo de cloro e metoxi.

5 A viscosidade do composto organometálico aqui descrito não é limitada e pode variar a partir de algo como um fluido a algo como uma goma. Geralmente, compostos organometálicos com peso molecular mais alto deveriam ser clivados pelas condições ácidas da etapa das modificações
10 químicas permitindo que os mesmos reajam com o óxido hidrofílico inorgânico.

Nas fórmulas III, IV e V cada R¹, R², e R⁴ podem ser os mesmos como os grupos hidrocarbonetos descritos para R¹. Com o propósito de conformidade com a presente invenção, quando o
15 reagente organometálico é um reagente organosilicone, o silicone é considerado como sendo um metal.

Prefêrivelmente, o composto organometálico não-enxofre(s) é representado pelas fórmulas II, III, IV, V ou pelas misturas de tais compostos organometálicos nas quais cada M é
20 silicone. Mais preferivelmente, o organometálico não-enxofre é representado pela fórmula II na qual R¹ é C₁-C₆ alquil, X é cloro e a é 2.

Exemplos de compostos de organosilicone de utilidade incluem, mas não são limitados, a compostos e misturas de
25 compostos selecionados a partir do grupo consistindo de dietildiclorosilano, alilmetildiclorosilano, metilfenildiclorosilano, feniletildietoxisilano, 3,3,3-trifluoropropilmetildiclorosilano, trimetilbutoxisilano, sym-difeniltetrametildisiloxano, triviniltrimetil-ciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano,
30 hexaetildisiloxano, pentilmetildiclorosilano, divinildipropoxi

silano, vinildimetilclorosilano, vinilmetildiclorosilano,
 vinildimetilmetoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilmetoxi
 silano, trimetiletoxisilano, metiltriclorosilano, metiltrimetoxi
 silano, metiltrietoxisilano, hexametildisiloxano, hexenilmetil
 5 diclorosilano, hexenildimetilclorosilano, dimetilclorosilano,
 dimetildiclorosilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxi
 silano, hexametildisilazane, triviniltrimetilciclotrisilazane,
 polidimetilsiloxanos compreendendo entre 3 a aproximadamente 20
 unidades de dimetilsilóxi e trimetilsilóxi ou hidroxidimetil
 10 silóxi de extremidade bloqueada poli(dimetilsiloxano) polímeros
 tendo uma viscosidade aparente no interior de uma faixa que varia
 de a partir de 1 a 1,000 mPa.s a 25 °C.

Exemplos de compostos de organotitânio como os quais
 podem ser utilizados incluem, mas não são limitados a, tetra(C₁-
 15 C₁₈)alcoxi titanatos, metil trietoxi titânio (iv), metil titânio
 (iv) triisopropoxido, metil titânio (iv) tributoxido, metil
 titânio (iv) tri-t-butoxido, isopropil titânio (iv) tributoxido,
 butil titânio (iv) triethoxido, butil titânio (iv) tributoxido,
 fenil titânio (iv) triisopropoxido, fenil titânio (iv)
 20 tributoxido, fenil titânio (iv) triisobutoxido,
 [Ti(CH₂Ph)₃(NC₅H₁₀)] e [Ti(CH₂SiMe₃)₂(NEt₂)₂]

Exemplos de compostos organozirconio como os quais
 podem ser utilizados incluem, mas não são limitados a, tetra(C₁-
 C₁₈)alcoxi zirconatos, fenil zircônio (iv) tricloreto, metil
 25 zircônio (iv) tricloreto, etil zircônio (iv) tricloreto, propil
 zircônio (iv) tricloreto, metil zircônio (iv) tribrometo, etil
 zircônio (iv) tribrometo, propil zircônio (iv) tribrometo,
 clorotripentil zircônio (iv). Compostos de Zirconio similares

àqueles descritos acima para os compostos de organotitânio e vice-versa também são contemplados.

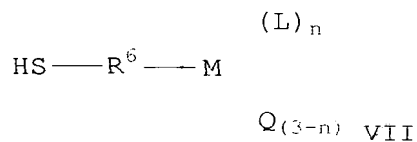
A quantidade de bis(alcoxisililalquil)polisulfito e composto organometálico não-enxofre utilizado no processo de
5 modificação química aqui descrito uma quantidade a qual é suficiente para produzir um material de enchimento modificado, caracterizado por um teor de carbono maior que 1% em peso, um teor de enxofre maior que 0,1% em peso, um Índice de Conversão de Silano de pelo menos 0,3 e uma Resistência à Tração Padrão a um
10 alongamento de 300% de pelo menos 7,0. Referida quantidade é denominada aqui como uma quantidade de acoplamento, isto é, uma quantidade suficiente para se juntar ao material de enchimento e permitir ao agora material de enchimento modificado se juntar à composição polimérica.

15 A relação de peso de bis(alcoxisililalquil)-polisulfito para com o composto organometálico deverá variar a partir de pelo menos 0,05:1, preferivelmente, a partir de 0,05:1 a 10:1, mais preferivelmente, a partir de 0,1:1 a 5:1, e, mais preferivelmente, a partir de 0.2:1 a 2:1, por exemplo, a partir
20 de 0,5:1 a 1:1 ou a relação de peso pode variar entre qualquer combinação destes valores, inclusive das faixas indicadas. Os reagentes organometálicos individuais podem ser adicionados juntos ou sequencialmente em qualquer ordem. É preferido que os reagentes organometálicos sejam adicionados numa quantidade que
25 proporcione um excesso de unidades organometálicas em relação aos grupos hidroxil disponíveis nas partículas de óxido inorgânico para a reação. O limite mais alto de quantidade de reagentes organometálicos a ser adicionado ao processo não é crítica. O excesso de bis(alcoxisililalquil)polisulfito e composto
30 organometálico pode ser removido por meio de filtragem,

distilação, lavagem com um solvente, ou outras técnicas de separação conhecidas.

Em outras incorporações, o reagente bis(alcoxisililalquil)polisulfito pode ser substituído por uma combinação de bis(alcoxisililalquil)polisulfito e um diferente composto organometálico contendo enxofre, em uma relação de peso de bis(alcoxisililalquil)polisulfito para composto organometálico contendo enxofre e a partir de pelo menos maior que 1:1, por exemplo, 1,01:1. a taxa de variação pode variar a partir de 1,01:1 a 100:1, preferivelmente, a partir de 5:1 a 50:1 e, mais preferivelmente, a partir de 10:1 a 30:1 ou a relação de peso pode variar entre qualquer combinação destes valores, inclusive dos valores mencionados. Qualquer composto organometálico representados pela fórmula I), que tem como função ser um agente de acoplamento na vulcanização do material de enchimento contendo borracha, é de utilidade.

Exemplos de composto organometálico contendo enxofre de utilidade incluem reagentes mercaptoorganometálico como os quais podem ser representados pela seguinte fórmula gráfica VII:



na qual M é silicone, L é halogênio ou -OR', Q é hidrogênio, C₁-C₁₂ alquil, ou halosubstituídos C₁-C₁₂ alquil, R⁶ é C₁-C₁₂ alquilenos, R⁷ é C₁-C₁₂ alquil ou alcoxialquil contendo a partir de 2 a 12 átomos de carbono, referido grupos de halogênio ou (halo) sendo cloro, bromo, iodo ou fluoro, e n é 1, 2 ou 3. R⁵ é preferivelmente, C₁-C₃ alquilenos por exemplo, metileno, etileno, e propileno, R⁷ é preferivelmente, C₁-C₄ alquil, mais

preferivelmente, metil e etil, l é preferivelmente, $-OR^f$, e n é preferivelmente, Reagentes 3. Mercaptoorganometálico tendo dois grupos mercapto também pode ser utilizado.

Compostos mercaptoorganometálicos nos quais o grupo mercapto é bloqueado, isto é, o átomo de hidrogênio mercapto é substituído por outros grupos, também pode ser utilizado. Os compostos mercaptoorganometálicos bloqueados podem ter um heteroátomo não saturado ou carbono ligado diretamente a enxofre por meio de uma única ligação. Exemplos de grupos de bloqueio específicos incluem tiocarboxilato éster, ditiocarbamato éster, tiosulfonato éster, tiosulfato éster, tiofosfato éster, tiofosfonato éster, tiofosphinato éster, e outros.

Quando a reação da mistura para acoplar o material de enchimento ao polímero é desejada, um agente desbloqueador é adicionado na mistura para desbloquear o composto mercaptoorganometálico. Se água e/ou álcool estão presentes na mistura, um catalisador, por exemplo, aminos terciários, ácidos de Lewis ou tiols, podem ser utilizados para iniciar e promover a perda do grupo de bloqueio por hidrólise ou alcoolise para liberar o composto mercaptoorganometálico. Os procedimentos para o preparo da utilização de compostos, por exemplo, mercaptosilanos bloqueados, são revelados na no pedido de patente internacional WO 99/09036. Outros procedimentos para o preparo de mercaptosilanos bloqueados são revelados nas patentes norte-americanas Nos. 3.692.812 e 3.922.436, as quais são aqui incorporadas a título de referência.

Exemplos de compostos mercaptoorganometálico(s) de utilidade incluem mas não são limitados a mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptoetiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptometiltrietoxisilano, mercaptoetil

trípropoxisilano, mercaptopropiltriétoxisilano, (mercaptometil) dimetiletoxisilano, (mercaptometil)metildietóxisilano, 3-mercapto propil-metildimetóxisilano e misturas dos mesmos. Os compostos mais preferidos são mercaptopropiltrimetóxisilano, mercapto
5 propiltriétoxisilano ou misturas dos mesmos.

Exemplos de mercaptosilanos bloqueados incluem mas não são limitados a 2-triétoxisilil-1-etil tioacetato, 3-trimetoxi-silil-1-propil tiooctoate, bis-(3-triétoxisilil-1-propil)-metilditiofosfonato, 3-triétoxisilil-1-propildimetil
10 tiofosphinato, 3-triétoxisilil-1-propilmetiltiosulfato, 3-triétoxisilil-1-propiltoluenotiosulfonato e misturas dos mesmos. Após o processo de modificação química ter sido completado, o pH da suspensão aquosa de óxido inorgânico modificado é aumentada a partir do tratamento pH de 2,5 ou menos para um pH a partir de
15 3.0 a 10.0. Tipicamente, o pH da suspensão aquosa resultante é aumentada para 3 ou mais alto preferivelmente, 4 ou mais alto, mais preferivelmente, 5 ou mais alto e, mais preferivelmente, 6 ou mais alto e usualmente 10 ou menos, preferivelmente, 9 ou menos, mais preferivelmente, 8 ou menos e, mais preferivelmente,
20 7 ou menos. o pH da suspensão aquosa pode variar entre qualquer combinação destes níveis, incluindo os níveis mencionados. Isto é feito para neutralizar a acidez adicionada ou gerada e produzir um produto final (após a secagem) tendo um pH de a partir de 5.0 a 10.0.

25 O óxido inorgânico modificado é recuperado por meio de filtração e secagem ou pelo contato da suspensão aquosa de óxido inorgânico modificado com um solvente orgânico imiscível em água num solvente de óxido inorgânico com uma relação de peso maior que 1 a 1, preferivelmente, maior que 5 a 1. O óxido
30 inorgânico modificado recuperado na fase do solvente pode ser

utilizado como tratamento adicional ou seco. Uma incorporação contemplada de acordo com a presente invenção é a composição compreendendo uma pasta do material de enchimento modificado num solvente imiscível em água.. A concentração do material de enchimento modificado na substância pastosa pode variar a partir de 1 a 90% em peso com base no peso total da substância pastosa. Exemplos de solventes orgânicos de utilidade que não se misturam com águas incluem siloxanos de baixo peso molecular, tal como hexametildisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, difenil tetrametildisiloxano e trimetilsilóxi de extremidade bloqueada fluidos de polidimetilsiloxano . quando o siloxano é empregado como um solvente, ele pode servir duplamente como um solvente e como um reagente com o óxido inorgânico. em adição, solventes orgânicos de utilidade que não se misturam com águas incluem hidrocarbonetos aromáticos, tal como tolueno e xileno; heptano e outros solventes de hidrocarboneto alifático; cicloalcanos, tais como ciclohexano; éteres, tais como dietiléter e dibutiléter; solventes de hidrocarboneto halo, tal como cloreto de metileno, cloroformio, cloreto de etileno, e clorobenzeno; e cetonas, tais como metilisobutilcetona.

O solvente orgânico que não se mistura com água o qual é utilizado para contatar a suspensão aquosa de óxido inorgânico hidrofóbico particulado pode conter ou pode não conter um ou mais materiais dissolvidos neles, como é desejado. Exemplos de tais materiais incluem, mas não são limitados a, uma ou mais borrachas, óleo, agente de acoplamento, antioxidante, e acelerador.

O material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção (como um pó, grânulos, grãos,, substância pastosa, suspensão aquosa ou suspensão de solvente) pode ser

combinado com material base, isto é, material utilizado no produto a ser fabricado, para formar a mistura denominado como um bloco mestre. No bloco mestre, o material de enchimento modificado pode estar present numa concentração mais alta que no
5 produto final. Alicotas desta mistura são tipicamente adicionadas a quantidades de tamanho de produção durante as operações de mistura com o objetivo de aperfeiçoar uma pequena e uniforme quantidade de dispersão de tais aditivos para as composições poliméricas, por exemplo, plásticos, borrachas e composições de
10 revestimento.

O material de enchimento modificado pode ser combinado com emulsão e/ou solução de polímeros, por exemplo, borracha orgânica compreendendo solução de estireno/butadieno borracha (SBR), borracha de polibutadieno ou a mistura dos
15 mesmos, para formar um bloco mestre. Uma incorporação contemplada de acordo com a presente invenção é bloco mestre compreendendo uma combinação de borracha orgânica, solvente imiscível em água, material de enchimento modificado e opcionalmente, óleo de processamento. Referido produto pode ser fornecido por um
20 produtor de borracha para um fabricante de pneumáticos. O benefício para o fabricante de pneumáticos em utilizar um bloco mestre é que o material de enchimento modificado é uniformemente disperso na borracha, algo que resulta em minimizar o tempo de mistura para a produção da borracha composta. O bloco mestre pode
25 conter a partir de 10 a 150 partes de material de enchimento modificado por 100 partes de borracha (phr), preferivelmente, a partir de 20 a 130 phr, mais preferivelmente, a partir de 30 a 100 phr, e, mais preferivelmente, a partir de 50 a 80 phr.

Numa incorporação adicional de acordo com a presente
30 invenção, contempla-se um artigo polimérico tendo disperso no

mesmo a partir de 10 a 150 partes de material de enchimento modificado per 100 partes de polímero, preferivelmente, a partir de 20 a 130, mais preferivelmente, a partir de 30 a 100, e, mais preferivelmente, a partir de 50 a 80 partes de material de enchimento modificado per 100 partes de polímero. Alternativamente, a quantidade de material de enchimento modificado pode variar entre qualquer combinação destes valores, inclusive das faixas indicadas. como descritos aqui, o polímero pode ser selecionado a partir do grupo consistindo de resinas termoplásticas, resinas termoestáveis, borracha orgânica e borracha de silicone. Preferivelmente, o polímero é uma borracha orgânica curável.

Borrachas curáveis principalmente contempladas para utilização em combinação com o material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção são bastante conhecidas pelos especialistas com especialização na técnica de química de borrachas e incluem borracha enxofre vulcanizável e curável. Particularmente contemplados são aqueles que são tipicamente utilizados para produtos mecânicos com borracha.

O material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção pode ser misturado com um elastômero de borracha não curado utilizado para preparar a composição de borracha vulcanizável por meios convencionais tal como num misturador Banbury ou num moinho de borracha em temperaturas entre aproximadamente 100°F. e 300°F. (38°C.-150°C.). A composição de borracha vulcanizável pode conter, com base em 100 partes de polímero de borracha vulcanizável, a partir de 10 a 150 partes de material de enchimento modificado, preferivelmente, a partir de 20 a 130 phr, mais preferivelmente, a partir de 30 a 100 phr, e, mais preferivelmente, a partir de 50 a 80 phr. Outros aditivos de

borracha convencionais presentes são os sistemas de cura convencional por enxofre ou peróxido.

O sistema de cura por enxofre pode incluir 0,5 a 3 partes de enxofre, 2 to 5 partes de óxido de zinco e 0,5 a 2 partes de acelerador. O sistema de cura por peróxido pode incluir 1 a 4 partes de peróxido tal como peróxido de dicumil. Outros aditivos de borracha convencionais também podem ser utilizados. Referidos aditivos incluem outros materiais de enchimento, tal como negro de fumo, óleos,, plastificantes, aceleradores, anti-oxidantes, estabilizadores de calor, estabilizadores de luz, estabilizadores de zonas, ácidos orgânicos tais como por exemplo ácido esteárico, ácido benzóico ou ácido salicílico, outros ativadores, extensores e pigmento de coloração. A receita particular da composição deverá variar com o vulcanizado particular preparado; mas, tais receitas são bastante conhecidas para aqueles com especialização na técnica de composição de borrachas.

A composição de borracha vulcanizável é vulcanizada ou curada por um produto de borracha vulcanizada de acordo com procedimentos padronizados conhecidos na indústria da borracha. Exemplificação de produto industrial de borracha vulcanizados (artigos) os quais podem ser produzidos utilizando o material de enchimento modificado de acordo com a presente invenção incluem encapamento de fios e cabos, mangueiras, gaxetas e selos, correias automotivas e industriais, suportes de máquinas, correias V, correias de esteiras mecânicas, revestimentos a rolo, pneumáticos e componentes de pneumáticos, tais como câmara de ar para pneumáticos, ranhuras inferiores de pneumáticos, carcassas de pneumáticos, laterais de pneumáticos, correias transportadoras, material de enchimento para talões de pneus e

revestimentos para a banda de rodagem de pneus, materiais para solas de sapato, anéis para empacotamento, elementos de amortecimento e quaisquer outros.

A presente invenção é mais particularmente descrita na seguinte discussão do Protocolo de Composição Padrão, Exemplos e Exemplos Comparativos os quais tem como intenção serem apenas ilustrativos uma vez que modificações e variações numerosas serão aparentes aqueles com especialização na técnica.

Protocolo de Composição Padrão

O Protocolo de Composição Padrão foi utilizado para preparar testes de amostragem das composições de borracha formuladas contendo sílica nos Exemplos e Exemplos Comparativos (CE).

Parte A

Os seguintes ingredientes em quantidades de uma parte por cem partes de borracha por peso (phr) foram adicionados na ordem descrita a um saco de polietileno e seguro de maneira ereta num copo de plástico de 500-mililitros (mL):

Material	Quantidade (phr)
Óleo de processamento ⁽¹⁾	30.0
óxido de Zinco ⁽²⁾	2.5
Antiozonante ⁽³⁾	2,0
ácido Stearic ⁽⁴⁾	1,0
Amostra de Sílica	12.5

(1) Sundex[®] 8125 hidrocarboneto aromático óleo de processamento, obtido comercialmente a partir da Sun Company, Inc., Divisão de Refinaria e Marketing.

(2) Kadox[®] superfície tratada com óxido de Zinco, obtido comercialmente a partir da Corporação de Zinco da America.

(3) Wingstay[®] 100 antiozonante, uma mistura de diaril p-fenilenodiaminaas, obtida comercialmente a partir do Goodyear Tire & Rubber Co.

(4) Borracha de ácido esteárico grau de borracha, obtido
5 comercialmente a partir de C. P. Hall.

Parte B

Um misturador de 1.89 litros (L) da marca Farrel Banbury (Modelo "BR") foi utilizado para misturar os diversos ingredientes. Imediatamente anterior a adição do bloco de
10 ingredientes no misturador, 800 gramas (g) de Grau CV-60 de borracha natural foi colocada no interior do misturador com o objetivo de limpá-lo de qualquer resíduo de previamente utilizado e a temperatura foi aumentada para atingir aproximadamente 93°C. (200°F.). após a remoção da borracha, o misturador foi resfriado
15 até atingir aproximadamente 65°C. (150°F.) antes da adição dos ingredientes para produzir a amostra de teste de borracha .
A composição de borracha é preparada utilizando o teste de sílica, os outros seguintes e enumerados e o procedimento descritos aqui a seguir.

Ingrediente	Quantidade (phr)	Tempo no qual material foi adicionado ou Velocidade do (removido do) rotor (rpm) misturador em	
		minutos	
Primeira passagem			
SBR Borracha ⁽⁵⁾	70.0	0	116
BR Borracha ⁽⁶⁾	30.0	0	116
Teste de Sílica	57,5	0,5	116

Amostra a partir de	Todo	3.0	116
Part A			
Conteúdo de dejetos		((5.0))	
Segunda passagem			
Produto da Primeira	Todo	0	77
Passagem			
Antiozonante ⁽⁷⁾	2,0	0	77
Petroleo	1,5	0	77
Cera ⁽⁸⁾			
RM Enxofre ⁽⁹⁾	1.4	0,5	77
TBBS ⁽¹⁰⁾	1.7	0,5	77
DPG ⁽¹¹⁾	2,0	0,5	77
Conteúdo de Dejetos		((4.0))	

(5) Solflex[®] 1216 solução de estireno-butadieno borracha (SBR) obtida comercialmente do Goodyear Tire & Rubber Co.

(6) Budeno 1207 butadieno borracha (BR) obtido comercialmente a partir do Goodyear Tire & Rubber Co.

5 (7) Santoflex[®] 13 antiozonante, descritos como N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamine, obtido comercialmente a partir de Flexsys.

(8) Okerin[®] 7240 mistura de cera cera/parafina microcristalina obtida comercialmente a partir de Astor Corporation.

10 (9) Formadores de borracha de enxofre (RM) sulfur, 100% ativa, obtida comercialmente a partir de Taber, Inc.

(10) N-tert-butil-2-benzothiazolesufenamide, obtida comercialmente a partir de Monsanto.

15 (11) Difetilguanidine, obtida comercialmente a partir de Monsanto.

A primeira passagem foi iniciada pela adição da borracha, viz., SBR e BR, no misturador e misturando por 0,5 minutos a 116 rpm. A velocidade do rotor foi mantida em 116 rpm e 57,5 phr quando a amostra de sílica tratada foi adicionada. após 5 a adição durante 1,5 minuto, o elevador de água foi levantado e o escoadouro dragado, isto é, a cobertura na entrada do escoadouro foi levantada e qualquer material que foi encontrado no escoadouro foi dragado de volta para o misturador. após um minuto adicional, a amostra a partir da Parte A foi adicionada. após 10 outros minutos, o elevador de água foi levantado e o escoadouro foi dragado. O conteúdo do misturador foi misturado por um minuto adicional para atingir uma temperatura máxima numa variação entre a partir de 145 a 150°C. (293 to 302°F.) e para completar a primeira passagem no misturador. Dependendo do tipo de amostra, a 15 velocidade do rotor do misturador pode ser aumentada ou reduzida após 4 minutos para atingir a temperatura na mencionada variação no interior do período específico de mistura.

Após completar a primeira passagem, a temperatura do material foi determinada com um termoacoplador para verificar que 20 a mesma não excedeu a temperatura máxima de 150°C. O material removido foi pesado e folheado em dois rolos de borracha de 12 pol. Farrel num moinho a 2,032 mm \pm 0,127 mm (0.080 pol. \pm 0.005 pol). O estoque triturado resultante foi cortado em tiras em preparação para a segunda passagem pelo misturador.

25 Um mínimo de uma hora foi alocado entre a complementação da primeira passagem no misturador e o início da segunda passagem para permitir o resfriamento do estoque triturado. Se necessário, o acima mencionado procedimento de limpeza e aquecimento utilizando borracha natural de grau CV-60 foi completado 30 anteriormente ao início da segunda passagem. A temperatura do

misturador foi ajustada para aproximadamente 49°C. (120°F.). com a água de resfriamento ativada, a segunda passagem foi iniciada pela adição do estoque de tiras da primeira passagem no misturador operating a 77 rpm e a combinação de Santoflex[®] 13 antiozonante e Okerin® 7240 microcrystalline cera/parafina 5 mistura de cera pré-pesada. após 0,5 minuto, a segunda adição da combinação de RM Sulfur, TBBS e DPG foi adicionada. após 1,5 minutos adicionais, o elevador de água foi levantado e o escoadouro foi dragado. AO segunda passagem foi completa pela 10 mistura do estoque por 2,0 minutos adicionais enquanto mantendo a temperatura em ou abaixo de 125°C. (257°F.).

Parte C

Um moedor de borracha Farrel com dois rolos de 12 pol. foi aquecido até aproximadamente 60°C. (140°F.). O estoque a partir 15 da segunda passagem da Parte B foi alimentado no interior do moedor em operação com um "nip" marcando 2,032 mm \pm 0,127 mm (0.080 pol. \pm 0.005 pol). A folha resultante foi colocada numa superfície plana até que a temperatura da folha atingisse temperatura ambiente. Tipicamente, a folha foi resfriada num 20 período de tempo de aproximadamente 30 minutos. Logo após, a folha triturada foi alimentada no interior de um moedor de borracha com um "nip" ajustado entre 3.81 mm \pm 0,51 mm (0,15 pol. \pm 0.02 pol). A banca de rolagem foi ajustada, se necessário, para manter uma espessura uniforme. O material resultante foi sujeito 25 a 16 cortes laterais e depois 8 passagens finais. O "nip" do moedor de borracha foi ajustado para produzir uma folha com espessura de 2,032 mm \pm 0,127 mm (0.080 pol. \pm 0.005 pol). O estoque de folha coletado do moedor foi colocado numa superfície plana e limpa. Utilizando um "stencil", uma amostra retangular

medindo 203.2 mm x 152.4 mm (8 pol. x 6 pols) foi cortada a partir do estoque de folha. A amostra foi acondicionada, isto é, armazenada entre folhas limpas de polietileno e mantidas por entre 15 a 18 horas numa temperatura de $23^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$, e com uma
5 umidade relativa de $50\% \pm 5\%$.

Após o condicionamento, a amostra foi colocada numa máquina de moldura padrão de molde de aço por compressão tendo a superfície polida medindo 203.2 mm x 152.4 mm x 2.286 mm (8 pol. x 6 pol. x 0.09 pol). A amostra foi curada numa prensa de
10 compressão eletricamente aquecida medindo 61 cm x 61 cm (24 in x 24 in) de 890 kilonewton (100 ton) 4-post, para T90, isto é, o tempo que leva para 90% da cura ocorrer, de acordo com ASTM D-2084, mais 5 minutos a 150°C . (302°F .) sob a pressão 13.79 megapascals (2000 libras por pol. quadrada). Tipicamente, a cura
15 foi completada dentro de aproximadamente 10 minutos. A folha de borracha curada resultante foi removida a partir do molde e mantida por um período de 15 a 18 horas numa temperatura de $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. ($73.4 \pm 3.6^{\circ}\text{F}$.), e uma umidade relativa do ar de $50\% \pm 5\%$ antes de testar na Parte D.

20 Parte D

O teste foi conduzido de acordo com ASTM D 412-98a - Metodologia de Teste A. Corpos de prova Dumbbell foram preparados utilizando Die C. Um modelo Instron 4204 com um extensometro de contato automático para medir o alongamento utilizado. Descobriu-se que a velocidade da cruzeta é igual a 508 mm/min. Todos os
25 cálculos foram conduzidos utilizando o "software" Series IX Automated Materials Testing fornecido pelo fabricante. A tensão de tração a 300% de alongação (em MPa) para amostras preparadas utilizando o Protocolo de Composição Padrão foi relatado como uma

Resistência à Tração Padrão a 300% elongação (STS @ 300%) na Tabela 3.

Preparação da Sílica Precipitada

A sílica precipitada foi produzida pela acidificação de uma solução de silicato de sódio com ácido sulfúrico. A maioria do material precipitado foi formada com um pH acima de 8.5. Adicionalmente o material precipitado foi produzido pela continuidade da adição de ácido até que a solução atingiu um nível de pH de aproximadamente 3.5.

Uma amostra da sílica precipitada para análise de área de superfície, como descritos no Exemplo 9, foi preparada pela filtragem e lavagem da porção da sílica até que a água de enxágue demonstrou um nível de condutividade de a partir de aproximadamente 300 a 800 μ Ohms. O bolo de filtragem resultante foi re-liquefeito utilizando um agitador de alto cisalhamento para formar um sólido em suspensão no líquido. A suspensão foi seca num secador de pulverização Niro (temperatura de entrada de aproximadamente 360 °C e temperatura de saída de aproximadamente 110 °C). Listados na Tabela 1 estão as áreas de superfícies da sílica precipitada utilizadas para preparar a sílica modificada dos Exemplos e Exemplos Comparativos.

Exemplos 1 - 2

Aproximadamente 40 kg da sílica precipitada em suspensão da qual aproximadamente 5.2 kg é sílica e aproximadamente 11.7 kg de isopropil álcool foi adicionado num recipiente de 30 galões revestido de vidro tendo um dreno na parte inferior. O recipiente também foi equipado com um gravador de temperatura, agitador mecânico, meios para aquecimento e um condensador.

Enquanto o conteúdo do recipiente foi agitado, e o

aquecimento iniciado, agente de reforço Si-69, denominado aqui como TESPT, foi adicionado durante um certo intervalo de tempo de time (tipicamente, aproximadamente 10 minutos) que poderia produzir as quantidades aproximadas listadas por% em peso de TESPT por sílica numa base seca para os exemplos listados na Tabela 3. Após o término da adição do TESPT, dimetildiclorosilano (DMDCS) foi adicionado numa maneira idêntica para produzir as quantidades aproximadas listadas por% em peso de DMDCS por sílica numa base seca na Tabela 3. A relação de peso TESPT /DMDCS também é listada na Tabela 3. O pH resultante das soluções foi aproximadamente 0.8.

Após o término da adição de DMDCS, a mistura foi aquecida até aproximadamente 68 °C e mantida nesta temperatura por aproximadamente 10 minutos. Enquanto resfriava, tolueno suficiente (tipicamente 15 kg) foi adicionado na agitação da mistura para efetuar separação da sílica hidrofóbica precipitada a partir da fase aquosa sem formar uma emulsão. A fase aquosa foi drenada a partir do recipiente. A mistura agitada no recipiente contendo a sílica hidrofóbica precipitada foi então lavada duas vezes com aproximadamente 30 kg por exemplo 1 e aproximadamente 40 kg por exemplo 2 de água contendo aproximadamente 400 gramas por exemplo 1 e 500 gramas por exemplo 2 de bicarbonato de sódio. A fase aquosa foi drenada.

Após a lavagem ter sido completada, tolueno suficiente foi adicionado (aproximadamente 13.9 kg por exemplo 1 e 23.7 kg por exemplo 2) na mistura agitada para tornar fluente a suspensão sólido-em-líquido que poderia ser facilmente descartada a partir do recipiente. A suspensão resultante foi seca num secador "rotocone" a vácuo (mínimo 23 pol. de mercúrio) numa mínima de 140°C. Secagem foi continuada até que as amostras

mostraram uma perda porcentual em peso de menos que 4.5% quando expostas a 160°C por 10 minutos.

Exemplo 3 a 8

Aproximadamente 19 kg da sílica precipitada em suspensão da qual aproximadamente 1,5 kg é sílica foi adicionada a um recipiente de vidro de 40 litros tendo um dreno na parte inferior. O recipiente também foi equipado com um gravador de temperatura, agitador mecânico, meios para aquecimento e um condensador.

Enquanto o conteúdo do recipiente foi agitado, aproximadamente 1% em peso por sílica numa base seca do surfactante listado na Tabela 2 foi adicionada. Após o término da adição do surfactante, a mistura resultante foi agitada por um período de 5 minutos. TESPT foi adicionada durante um intervalo de 5 minutos para que a mistura agitada produzisse aproximadamente 10% em peso de TESPT por sílica numa base seca. O pH resultante da solução foi de aproximadamente 3.0. Após o término da adição de TESPT, dimetildiclorosilano (DMDCS) foi adicionado numa maneira idêntica para produzir 15% em peso de DMDCS por sílica numa base seca. O pH resultante da solução tem uma variação de a partir de aproximadamente 0.9 a 1.6. A mistura foi aquecida a partir de aproximadamente 61 a 68°C e mantida nesta temperatura por tipicamente aproximadamente 20 minutos. A suspensão dos Exemplos 5 e 8 foram aquecidas por aproximadamente 40 e aproximadamente 16 minutos, respectivamente. Enquanto resfriava, 50% em peso, suficiente de NaOH foi adicionado a mistura durante um intervalo de tempo de (tipicamente 10-15 minutos) para ajustar o pH para aproximadamente 7,0. 20 l da mistura agitada contendo a sílica hidrofóbica precipitada foi descartada a partir do recipiente, filtrada a vácuo utilizando um

funil Buchner e depois lavando três vezes com aproximadamente 8 kg de água cada lavagem. após a lavagem ter sido completada, água deionizada e agitação de alto cisalhamento foi aplicada para bolo filtrado se tornar um sólido-em-líquido fluente na solução.

5 A suspensão resultante foi seca por pulverização num secador de pulverização Niro (temperatura de entrada de aproximadamente 400°C e temperatura de saída de aproximadamente 150°C) para formar as amostras de sílica tratada dos Exemplos 3-8.

Exemplos Comparativos 1 a 3

10 17 l de sílica não tratada precipitada utilizada nos Exemplos 1 a 2 contendo 820 gramas de sílica foi adicionada a um recipiente equipado com um agitador mecânico. O pH da substância pastosa antes do tratamento era de aproximadamente 6.5. Enquanto o agitador estava misturando a suspensão, TESPT suficiente foi
15 adicionado para produzir a quantidade aproximada listada por % em peso de TESPT por sílica em uma base de peso seco pelos Exemplos Comparativos 1-3 listados na Tabela 3. A suspensão tratada resultante foi seca num secador de pulverização Niro (temperatura de entrada de aproximadamente 360°C e temperatura de saída de
20 aproximadamente 110°C).

Exemplo 9

A área de superfície das amostras de teste de sílica tratadas e não tratadas dos Exemplos 1-8 e Exemplos Comparativos (CE) 1-3 foi determinada utilizando um Horiba 6200
25 instrumento de série por meio de uma técnica de ponto de área de superfície de dinâmica simples, ASTM D3037-93, Procedure C (modificada). este procedimento simula a metodologia Brunauer-Emmett-Teller (BET) a $P/P_0 = 0.294$ utilizando 30% nitrogênio-em-hélio como gás absorvente. O procedimento ASTM foi modificado
30 como o seguinte: a 30% mistura de gás nitrogênio-em-hélio foi

utilizada; um fluxo de aproximadamente 40 mL/min foi mantido; amostras foram secas nas células de análise sob um fluxo de nitrogênio a $180 \pm 5^\circ\text{C}$ por uma hora; e o nitrogênio absorvido na amostra foi desabsorvido pela remoção do dewar do nitrogênio líquido e permitindo que a amostra se aquecesse até a temperatura ambiente sem fontes de aquecimento externas. Os resultados para as amostras de teste de sílica não tratadas estão listados na Tabela 1 e para as amostras de teste de sílica tratada estão listados na Tabela 4.

10 A porcentagem de carbono foi determinada por análise CHN utilizando um analista de elementos Carlo Erba modelo 1106. Uma amostra de 1 - 2 mg numa cápsula de lata selada foi queimada numa atmosfera enriquecida com oxigênio a 1040°C com um transportador de Hélio, quantitativamente combustível sobre Cr_2O_3 , logo após os gases de combustão foram passados sobre Cu a 15 650°C , para eliminar o excesso de oxigênio e reduzir os óxidos de nitrogênio a nitrogênio. Os gases foram então passados através de uma coluna cromatográfica, separados e purificados como N_2 , CO_2 , e H_2O . Os gases purificados foram medidos por um detector de 20 condutividade térmico. O instrumento foi calibrado pela combustão dos compostos padrão. resultados são listados na Tabela 4.

A porcentagem de enxofre foi determinada por espectrometria fluorescente de raio X (XRF), utilizando um espectrômetro de comprimento de onda dispersivo Rigaku RIX 2000. Amostras foram 25 briquetadas em copos de suporte de alumínio sob uma pressão de 344.75 mPa (25 tons/in^2) após mistura com SpectroBlend[®] binder (Chemplex Industries, Tuckahoe, NY) numa relação de peso de 1: 1. NIST- e NBS- padrões secundários de rastreo (PPG produção sílicas, ou equivalente) foram utilizado para a calibragem

empírica XRF . Detecção foi via um contador de fluxo de gás proporcional utilizando um monocromador de cristal germânio. Os resultados estão listados na Tabela 4.

O Índice de Conversão de Silano relatado como SCI na Tabela 4 foi determinado pelo estado sólido ^{29}Si NMR. Este dado foi coletado em temperatura ambiente num Bruker AM-300 NMR com um magneto de calibre estreito e uma sonda de velocidade padrão MAS Doty 7 mm. Amostras foram acondicionadas no interior de rotores de zircônio medindo 7 mm o.d. e selados com tampas curtas de Kel-F . Os rotores foram girados no "Magic Angle" (Angulo Mágico) com uma velocidade de aproximadamente 5.0 kHz. Dados de Polarização Cruzada (CP/MAS) foi coletado utilizando um pulso de 90° ^1H , 5600 - 8400 scans por espectro, num tempo de contato de 5 msecond, desacoplamento de proton de alto poder durante a aquisição de dados, e um atraso de relaxamento de 3 s. As condições Hartmann-Hahn foram atingidas utilizando uma amostra caolina (J. Rocha e J. Klinowski, *J. Magn. Reson.*, 90, 567 (1990)). Todas as mudanças químicas foram externamente referenciadas a tetrametilsilano (TMS).

Todo o espectro foi analisado utilizando um programa de ajuste de curva não-linear (LINESIM) num computador Aspect 3000 para determinar uma área relativa de% para os picos de T^1 (-49 ppm), T^2 (-57 ppm), e T^3 (-65 ppm). Valores de% de área para T^1 , T^2 , e T^3 foram determinados por ajuste de curva sobre a região de -30 ppm to -80 ppm.

As determinações de pH foram feitas nas sílicas tratadas dos Exemplos e Exemplos Comparativos por meio do seguinte procedimento: adicione 5.0 g de sílica (em forma de pó) num béquer de 150 ml contendo uma barra de mistura magnética; adicione 50 ml de isopropanol e 50 ml de água deionizada; e

misture vigorosamente sem derramar até que a sílica se torne suspensa. Coloque um eletrodo de pH calibrado na solução vigorosamente misturada e anote a leitura de pH após um minuto (+ 5 s). Os resultados são listados na Tabela 4.

5 A porcentagem de Soxhlet Extraível de carbono da sílica tratada do Exemplo 1 foi determinada pela adição de 5.44 gramas do material a um dedal de extração de celulose medindo 43 mm x 123 mm (diâmetro interno x comprimento externo) o qual foi colocado num tubo de extração de tamanho apropriado Soxhlet que
 10 foi equipado com um condensador. Este extrator Soxhlet e sistema de condensador foi conectado a um frasco de fundo redondo contendo 700 mL de tolueno. O frasco foi aquecido até a temperatura de refluxo do tolueno. após um refluxo que durou um período de 25 horas, o tolueno utilizado foi substituído por
 15 tolueno não utilizado e refluxo foi continuado por 22.5 horas. A sílica tratada extraída resultante foi recuperada e seca até que uma amostra mostrou um perda de peso de 1,0% quando exposta a 160°C por 10 minutos. A porcentagem de carbono da amostra extraída foi determinada utilizando os procedimentos aqui. a
 20 porcentagem de carbono extraível Soxhlet foi determinada utilizando a seguinte equação:

$$\frac{(\% \text{ carbono antes da extração}) - (\% \text{ carbono após extração} \times 100)}{(\% \text{ carbon before extraction})}$$

A porcentagem de carbono antes da extração era de
 25 3.50 e a porcentagem de carbono após extração era de 3.02. Portanto, a porcentagem de carbono extraível Soxhlet da sílica tratada do Exemplo 1 era de 13.7.

Tabela 1

Sílica não tratada Utilizado em Exemplos	Área de superfície M ² /g
1-2 & CE1-3	198
3-8	180

Tabela 2

Exemplo No.	Surfactante
3	MAFO® CAB ⁽¹²⁾
4	MASIL® SF 19 ⁽¹³⁾
5	AVANEL® N-1525/90 ⁽¹⁴⁾
6	MACOL® 48 ⁽¹⁵⁾
7	BRIJ® 35 ⁽¹⁶⁾
8	ETHOMEEN 18/60 ⁽¹⁷⁾

(12) Um surfactante anfotérico, relatado como sendo com base no
5 cocamidopropil aminobetano, disponíveis a partir de BASF.

(13) Um surfactante não iônico, relatado como sendo com base no
silicone etoxilato, disponíveis a partir de BASF.

(14) Um surfactante não iônico, relatado como sendo com base num
alquilcloroeto de extremidade coberta de óxido de etileno
10 disponíveis a partir de BASF.

(15) Um surfactante não iônico, relatado como sendo com base no
éter glycol, disponíveis a partir de BASF.

(16) Um surfactante não iônico, relatado como sendo com base num
polioxetileno lauril éter, disponíveis a partir de Aldrich
15 Chemical Co.

(17) Um não iônico/cationico, relatado como sendo com base no etoxilado (50)stearilamina, disponíveis a partir de AKZO Chemical, Inc.

Tabela 3

Exemplo #	%TESPT/Sio2	% DMDCS/Sio2	Razão
			TESPT/DMDCS
1	10.0	15.0	0,67:1
2	10.0	15.0	0,67:1
3	10.0	15.0	0,67:1
4	10.0	15.0	0,67:1
5	10.0	15.0	0,67:1
6	10.0	15.0	0,67:1
7	10.0	15.0	0,67:1
8	10.0	15.0	0,67:1
CE1	5.0	0.0	5:0
CE2	7,5	0.0	7,5:0
CE3	10.0	0.0	10:0

Tabela 4

Exemplo #	Área de	pH	Carbono	Enxofre	SCI**	STS@
	superfície					
	(m ² /g)		(wt.%)	(wt.%)		300%***
1	126	7.2	3.5	1.78	ND*	9.4
2	124	7.4	3.4	1,50	0,53	9.9
3	114	9.1	3.7	1.12	ND*	8,0
4	112	8.3	3.6	1,09	ND*	7.7
5	115	9.4	3.5	1.32	ND*	7.8
6	124	8.4	2.3	0.83	ND*	8,0
7	111	9.5	3.8	1.12	ND*	7.1
8	104	8.4	3.8	1.36	ND*	8.1
CE 1	167	6.7	0.7	0.77	ND*	3.6
CE 2	153	6.9	1.3	1.25	ND*	6.1

CE 3	148	6.9	1.7	1.60	0.06	6.2
------	-----	-----	-----	------	------	-----

ND* indica que o teste não foi feito.

SCI** representa o Índice de Conversão de Silano .

STS @ 300%*** representa a Resistência à Tração Padrão @ 300% de alongamento.

5 O resultado da Tabela 1 mostra que as sílicas não tratadas e utilizadas no processo de produzir a sílica modificada dos Exemplos e Exemplos Comparativos tinham uma área de superfície que variavam a partir de 180 a 198 m²/g.

10 O resultado da Tabela 4 mostra que as amostras de sílica tratada de acordo com a presente invenção demonstraram uma Resistência à Tração Padrão a um alongamento de 300% de pelo menos 7,0, uma% de Carbono em peso maior que 1,0, uma% de Enxofre em peso maior que 0,1 e um Índice de Conversão de Silano maior que 0,3.

15 Exemplo Comparativo 1 tinha um% de Carbono em peso menos que a quantidade requisitada e demonstrou um STS @ 300% de 3.6. ambos Exemplos Comparativos 2 e 3 tinham níveis de carbono e enxofre dentro das faixas necessárias, mas ambas tinham um STS @ 300% menor que 7,0. Exemplo Comparativo 3 também tinha um valor
20 de SCI menor que o valor requisitado.

25 Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência a detalhes específicos de determinadas incorporações aqui mencionadas, não é intencional que tais detalhes sejam considerados como limitações sobre o escopo da invenção com exceção aqueles que são incluídos nas reivindicações.

Reivindicações:

1. Material de enchimento quimicamente tratado compreendendo um óxido inorgânico amorfo ou em partículas, caracterizado por:

- 5 (a) um teor de carbono maior que 1% em peso;
 (b) um teor de mercapto maior que 0,15% em peso;
 (c) um Índice de Conversão de Silano de pelo menos 0,3; e

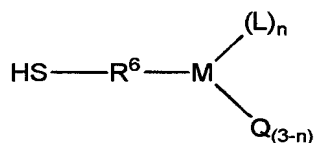
(d) um Índice de Reforço Padrão de pelo menos 4,
 10 onde o referido óxido inorgânico é selecionado a partir de sílica pirogênica, sílica coloidal, sílica precipitada ou misturas dos mesmos; e

onde o referido material de enchimento quimicamente tratado é preparado por um método compreendendo

15 formar uma suspensão aquosa compreendendo o referido óxido inorgânico, um reagente mercaptoorganometálico e um composto organometálico não de enxofre, o referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico não de enxofre tendo uma relação em peso de pelo menos 0,05:1, e referida
 20 suspensão aquosa tendo um Ph de 2,5 ou menos e,

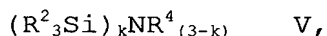
após o término do tratamento químico do referido óxido inorgânico, aumentar o pH da referida suspensão aquosa para uma faixa de a partir de 3 a 10,

25 onde o referido reagente mercaptoorganometálico é selecionado a partir de pelo menos um reagente mercaptoorganometálico representado pela fórmula a seguir,



em cuja fórmula I, M é silício, L é halogênio ou OR⁷, onde referidos grupos de halogênio ou (halo) sendo cloro, bromo, iodo ou fluor, onde R⁷ é alquila C₁-C₁₂, alcóxialquila contendo de 2 a 12 átomos de carbono, Q é hidrogênio, alquila C₁-C₁₂, ou alquila C₁-C₁₂ halosubstituída, R⁶ é alquilenos C₁-C₁₂, e n é 1, 2 ou 3, onde o átomo de hidrogênio mercapto pode ser substituído por um heteroátomo não saturado ou carbono ligado diretamente a enxofre por meio de uma única ligação,

o referido composto organometálico não de enxofre é selecionado a partir de pelo menos um de composto organometálico não de enxofre representado pelas fórmulas II, III, IV e V a seguir,



onde nas fórmulas II, III, IV e V, cada M é independentemente silício, titânio ou zircônio, cada R¹ é independentemente um grupo hidrocarbono de a partir de 1 a 18 átomos de carbono, ou um hidrocarbono organofuncional que varia de 1 a 12 átomos de carbono dotado de uma funcionalidade selecionada a partir de amino, ácido carboxílico, éster carbinol, ou amido, cada X é independentemente selecionado a partir de halogênio, amino, grupos alcóxi de 1 a 12 átomos de carbono, e grupos acilóxi de 1 a 12 átomos de carbono, a é o número inteiro 1, 2 ou 3, cada R² é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, desde que pelo menos 50 mole por cento dos substituintes R² sejam grupos hidrocarbono contendo

de 1 a 18 átomos de carbono, c é um número inteiro de 2 a 10.000, cada R^3 é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, d é um número inteiro de 3 a 20, cada R^4 é independentemente hidrogênio, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, e k é 1 ou 2.

2. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o teor de carbono é pelo menos 1,5% em peso; o teor de mercapto é pelo menos 0,3% em peso; o Índice de Conversão de Silano é pelo menos 0,4; e o Índice de Reforço Padrão é pelo menos 4,5.

3. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato que o óxido inorgânico é sílica precipitada, o teor de carbono é pelo menos 2% em peso; o teor de mercapto é pelo menos 0,5% em peso; o Índice de Conversão de Silano é pelo menos 0,5; e o Índice de Reforço Padrão é pelo menos 5.

4. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido material de enchimento é adicionalmente, caracterizado por uma área de superfície BET modificada de a partir de 20 a 350 m^2/g .

5. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato que a área de superfície BET modificada é a partir de 100 a 200 m^2/g .

6. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido material de enchimento é adicionalmente, caracterizado

por um pH de a partir de 5 a 10.

7. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato que o pH é a partir de 6,0 a 7,5.

5 8. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido material de enchimento é adicionalmente caracterizado por uma porcentagem de carbono extraível Soxhlet de menos que 30%.

10 9. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato que a porcentagem de carbono extraível Soxhlet é menos que 20%.

15 10. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o óxido inorgânico é sílica coloidal, sílica precipitada ou misturas das mesmas.

11. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato que o óxido inorgânico é sílica precipitada.

20 12. Pasta compreendendo uma combinação de um solvente orgânico imiscível em água e a partir de 1 a 90% em peso de um material de enchimento quimicamente tratado contendo um óxido inorgânico amorfo ou em partículas, caracterizado por:

(a) um teor de carbono maior que 1% em peso;

(b) um teor de mercapto maior que 0,15% em peso;

25 (c) um Índice de Conversão de Silano de pelo menos 0,3; e

(d) um Índice de Reforço Padrão de pelo menos 4,

onde o referido óxido inorgânico é selecionado a

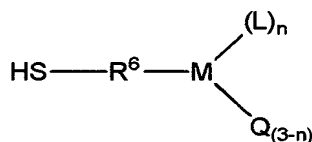
partir de sílica pirogênica, sílica coloidal, sílica precipitada ou misturas dos mesmos; e

onde o referido material de enchimento quimicamente tratado é preparado por um método compreendendo

5 formar uma suspensão aquosa compreendendo o referido óxido inorgânico, um reagente mercaptoorganometálico e um composto organometálico não de enxofre, o referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico não de enxofre tendo uma relação em peso de pelo menos 0,05:1, e referida
10 suspensão aquosa tendo um Ph de 2,5 ou menos e,

após o término do tratamento químico do referido óxido inorgânico aumentar o pH da referida suspensão aquosa para uma faixa de a partir de 3 a 10,

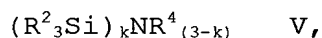
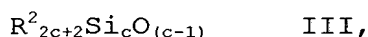
onde o referido reagente mercaptoorganometálico é
15 selecionado a partir de pelo menos um reagente mercaptoorganometálico representado pela fórmula a seguir,



em cuja fórmula I, M é silício, L é halogênio ou
OR⁷, onde referidos grupos de halogênio ou (halo) sendo cloro,
20 bromo, iodo ou fluor, onde R⁷ é alquila C₁-C₁₂, alcóxialquila contendo de 2 a 12 átomos de carbono, Q é hidrogênio, alquila C₁-C₁₂, ou alquila C₁-C₁₂ halosubstituída, R⁶ é alquilenos C₁-C₁₂, e n é 1, 2 ou 3, onde o átomo de hidrogênio mercapto pode ser
25 substituído por um heteroátomo não saturado ou carbono ligado diretamente a enxofre por meio de uma única ligação,

o referido composto organometálico não de enxofre é selecionado a partir de pelo menos um de composto organometálico

não de enxofre representado pelas fórmulas II, III, IV e V a seguir,



onde nas fórmulas II, III, IV e V, cada M é independentemente silício, titânio ou zircônio, cada R^1 é independentemente um grupo hidrocarbono de a partir de 1 a 18 átomos de carbono, ou um hidrocarbono organofuncional que varia de 1 a 12 átomos de carbono dotado de uma funcionalidade selecionada a partir de amino, ácido carboxílico, éster carbinol, ou amido, cada X é independentemente selecionado a partir de halogênio, amino, grupos alcóxi de 1 a 12 átomos de carbono, e grupos acilóxi de 1 a 12 átomos de carbono, a é o número inteiro 1, 2 ou 3, cada R^2 é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, desde que pelo menos 50 mole por cento dos substituintes R^2 sejam grupos hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, c é um número inteiro de 2 a 10.000, cada R^3 é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, d é um número inteiro de 3 a 20, cada R^4 é independentemente hidrogênio, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, e k é 1 ou 2.

25 13. Pasta de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato que o solvente imiscível em água é selecionado a partir do grupo consistindo de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, cicloalcanos, solventes de

hidrocarboneto halo e cetonas.

14. Pasta de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato que o referido óxido inorgânico é sílica precipitada e é adicionalmente, caracterizado por uma área de superfície BET modificada de 20 a 350m²/g, um pH de a partir de 5 a 10, e uma porcentagem de carbono extraível Soxhlet de menos que 30%.

15. Produto de borracha compreendendo uma combinação de borracha orgânica, solvente imiscível em água e a partir de 10 a 150 partes por 100 partes de borracha orgânica de um material de enchimento quimicamente tratado contendo um óxido inorgânico amorfo ou em partículas, caracterizado por:

(a) um teor de carbono maior que 1% em peso;
(b) um teor de mercapto maior que 0,15% em peso;
15 (c) um Índice de Conversão de Silano de pelo menos 0,3; e

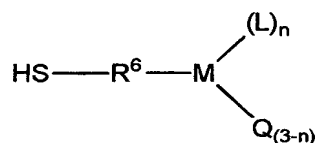
(d) um Índice de Reforço Padrão de pelo menos 4,
onde o óxido inorgânico é selecionado a partir de sílica pirogênica, sílica coloidal, sílica precipitada ou misturas dos mesmos; e

onde referido material de enchimento quimicamente tratado é preparado por um método compreendendo,

formar uma suspensão aquosa compreendendo o referido óxido inorgânico, um reagente mercaptoorganometálico e um composto organometálico não de enxofre, referido reagente mercaptoorganometálico e referido composto organometálico não de enxofre tendo uma relação em peso de pelo menos 0,05:1, e referida suspensão aquosa tendo um Ph de 2,5 ou menos e,

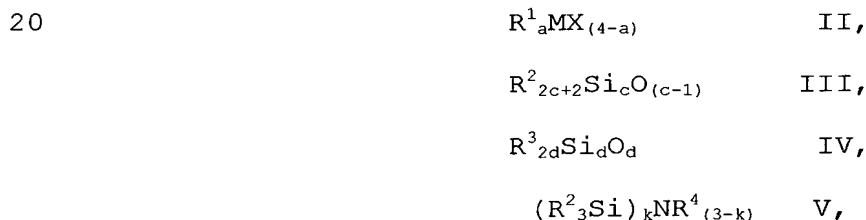
após o término do tratamento químico do referido óxido inorgânico aumentar o pH da referida suspensão aquosa para uma faixa de a partir de 3 a 10,

onde o referido reagente mercaptoorganometálico é selecionado a partir de pelo menos um reagente mercaptoorganometálico representado pela fórmula a seguir,



em cuja fórmula I, M é silício, L é halogênio ou OR⁷, onde referidos grupos de halogênio ou (halo) sendo cloro, bromo, iodo ou fluor, onde R⁷ é alquila C₁-C₁₂, alcóxiálquila contendo de 2 a 12 átomos de carbono, Q é hidrogênio, alquila C₁-C₁₂, ou alquila C₁-C₁₂ halosubstituída, R⁶ é alquilenos C₁-C₁₂, e n é 1, 2 ou 3, onde o átomo de hidrogênio mercapto pode ser substituído por um heteroátomo não saturado ou carbono ligado diretamente a enxofre por meio de uma única ligação,

o referido composto organometálico não de enxofre é selecionado a partir de pelo menos um de composto organometálico não de enxofre representado pelas fórmulas II, III, IV e V a seguir,



em que as fórmulas II, III, IV e V, cada M é independentemente silício, titânio ou zircônio, cada R¹ é independentemente um grupo hidrocarbono de a partir de 1 a 18 átomos de carbono, ou um hidrocarbono organofuncional que varia de

1 a 12 átomos de carbono dotado de uma funcionalidade selecionada a partir de amino, ácido carboxílico, éster carbinol, ou amido, cada X é independentemente selecionado a partir de halogênio, amino, grupos alcóxi de 1 a 12 átomos de carbono, e grupos acilóxi de 1 a 12 átomos de carbono, a é o número inteiro 1, 2 ou 3, cada R² é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, desde que pelo menos 50 mole por cento dos substituintes R² sejam grupos hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, c é um número inteiro de 2 a 10.000, cada R³ é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, d é um número inteiro de 3 a 20, cada R⁴ é independentemente hidrogênio, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, e k é 1 ou 2.

15 16. Produto de borracha de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato que a borracha orgânica compreende solução de estireno/butadieno borracha, borracha de polibutadieno ou misturas dos mesmos.

20 17. Artigo polimérico tendo disperso no mesmo a partir de 10 a 150 partes por 100 partes de polímero de um material de enchimento quimicamente tratado contendo um óxido inorgânico amorfo ou em partículas, caracterizado por:

- (a) um teor de carbono maior que 1% em peso;
 - (b) um teor de mercapto maior que 0,15% em peso;
 - 25 (c) um Índice de Conversão de Silano de pelo menos 0,3; e
 - (d) um Índice de Reforço Padrão de pelo menos 4
- onde o óxido inorgânico é sílica pirogênica, sílica

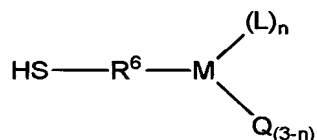
coloidal, sílica precipitada ou misturas dos mesmos; e

onde referido material de enchimento quimicamente tratado é preparado por um método compreendendo

5 formar uma suspensão aquosa compreendendo o referido óxido inorgânico, um reagente mercaptoorganometálico e um composto organometálico não de enxofre, referido reagente mercaptoorganometálico e referido composto organometálico não de enxofre tendo uma relação em peso de pelo menos 0,05:1, e referida suspensão aquosa tendo um Ph de 2,5 ou menos e,

10 após o término do tratamento químico do referido óxido inorgânico aumentar o pH da referida suspensão aquosa para uma faixa de a partir de 3 a 10,

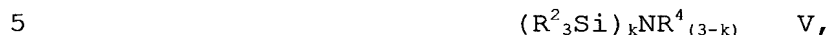
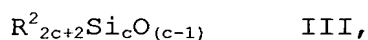
onde o referido reagente mercaptoorganometálico é selecionado a partir de pelo menos um reagente mercaptoorganometálico representado pela fórmula a seguir,



em cuja fórmula I, M é silício, L é halogênio ou OR⁷, onde referidos grupos de halogênio ou (halo) sendo cloro, bromo, iodo ou fluor, onde R⁷ é alquila C₁-C₁₂, alcóxiálquila contendo de 20 2 a 12 átomos de carbono, Q é hidrogênio, alquila C₁-C₁₂, ou alquila C₁-C₁₂ halosubstituída, R⁶ é alquilenos C₁-C₁₂, e n é 1, 2 ou 3, onde o átomo de hidrogênio mercapto pode ser substituído por um heteroátomo não saturado ou carbono ligado diretamente a enxofre por meio de uma única ligação,

25 o referido composto organometálico não de enxofre é selecionado a partir de pelo menos um de composto organometálico não de enxofre representado pelas fórmulas II, III, IV e V a

seguir,



em que as fórmulas II, III, IV e V, cada M é independentemente silício, titânio ou zircônio, cada R^1 é independentemente um grupo hidrocarbono de a partir de 1 a 18 átomos de carbono, ou um hidrocarbono organofuncional que varia de 10 1 a 12 átomos de carbono dotado de uma funcionalidade selecionada a partir de amino, ácido carboxílico, éster carbinol, ou amido, cada X é independentemente selecionado a partir de halogênio, amino, grupos alcóxi de 1 a 12 átomos de carbono, e grupos acilóxi de 1 a 12 átomos de carbono, a é o número inteiro 1, 2 ou 3, cada 15 R^2 é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, desde que pelo menos 50 mole por cento dos substituintes R^2 sejam grupos hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, c é um número inteiro de 2 a 10.000, cada R^3 é independentemente halo, hidroxila, ou um grupo 20 hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, d é um número inteiro de 3 a 20, cada R^4 é independentemente hidrogênio, ou um grupo hidrocarbono contendo de 1 a 18 átomos de carbono, e k é 1 ou 2.

18. Artigo polimérico de acordo com a reivindicação 25 17, caracterizado pelo fato que o polímero é selecionado a partir do grupo consistindo de resinas termoplásticas, resinas termoestáveis, borracha orgânica e borracha de silicone.

19. Artigo polimérico de acordo com a reivindicação

18, caracterizado pelo fato que o polímero é uma borracha orgânica curável.

20. Artigo polimérico de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato que o referido óxido inorgânico é sílica precipitada e é adicionalmente, caracterizado por uma área de superfície BET modificada d^*e 20 a $350m^2/g$, um pH de a partir de 5 a 10, e uma porcentagem de carbono extraível Soxhlet de menos que 30%.

21. Artigo polimérico de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato que o polímero é uma borracha orgânica curável compreendendo solução de estireno/butadieno borracha, borracha de polibutadieno ou misturas dos mesmos.

22. Artigo polimérico de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato que o artigo é um pneu.

23. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico não de enxofre tem uma relação em peso de pelo menos 0,05:1 a 10:1 e referida suspensão aquosa tem um Ph de 2,5 ou menos.

24. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico não de enxofre tem uma relação em peso de pelo menos 0,1:1 a 5:1 e referida suspensão aquosa tem um Ph de 2,0 ou menos.

25. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o

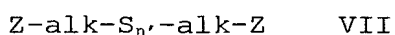
referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico não de enxofre tem uma relação em peso de pelo menos 0,2:1 a 2:1 e referida suspensão aquosa tem um Ph de 1,0 ou menos.

5 26. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico não de enxofre tem uma relação em peso de pelo menos 0,5:1 a 1:1 e referida suspensão aquosa tem um Ph de 0,5 ou
10 menos.

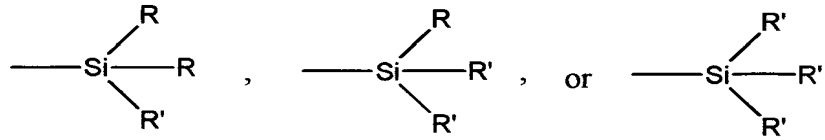
 27. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido composto mercaptoorganometálico é selecionado a partir de mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptoetiltrimetoxisilano,
15 mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano,
mercaptoetiltripropoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano,
(mercaptometil)dimetiletoxisilano,
(mercaptometil)metildietoxisilano, 3-mercaptopropil-
metildimetoxisilano e misturas dos mesmos, e

20 o referido composto organometálico não de enxofre é representado pela fórmula II, na qual R¹ é alquila C₁-C₆, X is cloro, e a é 2.

 28. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a
25 referida suspensão aquosa adicionalmente compreende pelo menos um composto organometálico contendo enxofre representado pela fórmula VII a seguir,



na fórmula VII, alk é um radical hidrocarbono divalente tendo de 1 a 18 átomos de carbono, n' é um número inteiro de 2 a 12, e Z é,



5 R é um grupo alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono, e R' é um grupo alcóxi tendo de 1 a 8 átomos de carbono, adicionalmente onde, o referido reagente mercaptoorganometálico e o referido composto organometálico contendo enxofre estão presentes em uma relação de peso de 1,01:1
10 a 100:1.

29. Material de enchimento quimicamente tratado de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato que o referido composto organometálico contendo enxofre representado pela fórmula VII é selecionado a partir de dissulfeto de
15 3,3'-bis(trimetoxisililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trietoxisililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxisililpropil), tetrassulfeto de 2,2'-bis(trietoxisililetil), trissulfeto de 3,3'-bis(trimetoxisililpropil), trissulfeto de 3,3'-
20 bis(trietoxisililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(tributoxisililpropil), hexassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxisililpropil), e tetrassulfeto de 3,3'-bis(trioctoxisililpropil) e misturas dos mesmos, e

o referido reagente mercaptoorganometálico e o
25 referido composto organometálico contendo enxofre estão presentes em uma relação de peso de 10:1 a 30:1.

Resumo

"MATERIAL DE ENCHIMENTO QUIMICAMENTE TRATADO, PASTA, PRODUTO DE
BORRACHA E ARTIGO POLIMÉRICO"

A presente invenção se refere a materiais de
5 enchimento, por exemplo, óxidos inorgânicos, os quais foram
quimicamente tratados para apresentar um teor de carbono maior
que 1% em peso, um teor de mercapto de pelo menos 0,15% em peso,
um Índice de Conversão de Silano de pelo menos 0,3 e um Índice de
Reforço Padrão de 4 ou mais. Composições poliméricas as quais
10 contêm tais materiais de enchimento tratados também são
descritos.