

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2004.01.08</b>	(73) Titular(es): <b>EVONIK DEGUSSA GMBH</b> <b>RELLINGHAUSER STRASSE 1-11 45128 ESSEN</b> <b>DE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2003.01.22 DE 10302300</b> <b>2003.12.13 DE 10358449</b>	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2005.10.19</b>	(72) Inventor(es): <b>STEFAN UHRLANDT</b> US <b>ANKE BLUME</b> DE <b>ANDRÉ WEHMEIER</b> DE <b>DETLEF LUGINSLAND</b> US <b>OLEG STENZEL</b> DE
(45) Data e BPI da concessão: <b>2012.08.01</b> <b>196/2012</b>	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b> PT

(54) Epígrafe: **SÍLICAS ALTAMENTE DISPERSÍVEIS PARA APLICAÇÕES EM BORRACHA**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A ÁCIDOS SILÍCICOS PRECIPITADOS ALTAMENTE DISPERSÍVEIS, QUE APRESENTAM PROPRIEDADES DE REFORÇO EXTREMAMENTE ELEVADAS DE VULCANIZADOS DE CAUCHU, A UM PROCESSO PARA A RESPECTIVA PRODUÇÃO E À RESPECTIVA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL DE ENCHIMENTO PARA MISTURAS DE BORRACHA.

**RESUMO**

**"SÍLICAS ALTAMENTE DISPERSÍVEIS PARA APLICAÇÕES EM  
BORRACHA"**

A presente invenção refere-se a ácidos silícicos precipitados altamente dispersíveis, que apresentam propriedades de reforço extremamente elevadas de vulcanizados de caucho, a um processo para a respetiva produção e à respetiva utilização como material de enchimento para misturas de borracha.

**DESCRIÇÃO**  
**“SÍLICAS ALTAMENTE DISPERSÍVEIS PARA APLICAÇÕES EM  
BORRACHA”**

A presente invenção refere-se a ácidos silícicos precipitados altamente dispersíveis, que apresentam propriedades de reforço extremamente elevadas para vulcanizados de caucho e vantagens no tempo de vulcanização, a um processo para a respetiva produção e à respetiva utilização como material de enchimento para misturas de borracha.

A aplicação de ácidos silícicos precipitados em misturas elastoméricas tais como por exemplo misturas de pisos de pneumáticos é conhecida há muito tempo (EP 0 501 227). Existem requisitos elevados relativamente à aplicação de ácidos silícicos como material de enchimento reforçador em misturas de borracha tal como são aplicadas, entre outros, para a produção de pneumáticos inflados e de artigos em borracha técnicos. Devem ser leves e bem incorporáveis e dispersíveis no caucho e em combinação com um reagente de copulação, preferencialmente um composto organosilício bifuncional, realizar um composto químico com o caucho, que conduz ao reforço elevado desejado da mistura de borracha. A propriedade de reforço pode particularmente ser refletida por valores de tensão estáticos elevados e por um valor de abrasão reduzido. Para a propriedade de reforço dos ácidos silícicos têm significado decisivo o tamanho de partícula, a morfologia superficial, a atividade superficial assim como a capacidade de ligação do reagente de copulação.

É do conhecimento geral, que as propriedades de um ácido silícico são determinadas através do respetivo processo de

produção. Particularmente as condições de precipitação são determinantes para as propriedades. Os processos de produção para ácidos silícicos com as mais variadas condições de precipitação são do conhecimento do perito na técnica. Assim, foram descritas precipitações com um valor de pH constante na EP 0 937 755. Ácidos silícicos, que foram precipitados com um excesso de cationes constante, foram divulgados na DE 101 24 298. Na DE 10112 441 A1, na EP 0 754 650, na EP 0 755 899 e na US 4001 379 foram descritas precipitações com um índice alcalino (índice AZ) constante.

Ácidos silícicos, que foram precipitados com um índice AZ constante, são utilizados como materiais de veículos, como agentes matificantes para vernizes, como separadores de baterias, em pastas dentífricas ou como agentes auxiliares de floculação. Os ácidos silícicos adequados para aplicações em misturas elastoméricas ou em misturas de borracha, que foram precipitados com um índice AZ constante, até ao momento não são conhecidos.

Em regra os ácidos silícicos para aplicações em borracha são produzidos de acordo com um processo, em que a precipitação é realizada a temperaturas compreendidas entre 60 a 95°C e com um valor de pH compreendido entre 7 e 10, ver por exemplo EP 0 901 986 A1.

A presente invenção tem por objetivo disponibilizar novos ácidos silícicos precipitados facilmente dispersíveis, que podem ser incorporados em misturas elastoméricas e melhorar as respetivas propriedades.

Surpreendentemente verificou-se que através da precipitação com um índice AZ constante, podem ser obtidos novos ácidos silícicos, que podem ser particularmente bem incorporados em misturas elastoméricas e melhoram as respectivas propriedades.

Por conseguinte a presente invenção tem por objetivo ácidos silícicos precipitados facilmente dispersíveis caracterizados por:

Superfície CTAB	100-160 m <sup>2</sup> /g com os intervalos preferenciais de 100-150 m <sup>2</sup> /g, 100-135 m <sup>2</sup> /g e 100-120 m <sup>2</sup> /g;
Superfície BET	100-190 m <sup>2</sup> /g com os intervalos preferenciais de 100-170 m <sup>2</sup> /g, 100-160 m <sup>2</sup> /g, 100-140 m <sup>2</sup> /g e 100-135 m <sup>2</sup> /g;
Índice DBP	180-300 g/(100 g), intervalo preferencial de 200-280 g/(100 g);
Índice de Sears V <sub>2</sub>	15-28 ml/(5 g) com os intervalos preferenciais de 20-28 ml/(5 g), 22-28 ml/(5 g) e particularmente 25-28 ml/(5 g);
Humidade	4-8 %

Além disso os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção preferencialmente podem apresentar um ou mais dos seguintes parâmetros físico-químicos:

Razão do índice de Sears V <sub>2</sub> para a superfície BET	0,140-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) com os intervalos preferenciais de 0,150-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0,170-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0,180-0,280
--	---

ml/(5 m<sup>2</sup>) e particularmente preferencialmente de 0,190-0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>) e de 0,190-0,250 ml/(5 m<sup>2</sup>);

Razão BET para CTAB 0,9-1,2, preferencialmente 1-1,15;

Diâmetro de partículas primárias 10-80 nm.

O diâmetro das partículas primárias pode por exemplo ser determinado por meio de avaliação de imagem da espectroscopia eletrónica de transmissão (TEM) (R. H. Lange, J. Bloedorn: "Das Elektronenmikroskop, TEM + REM", Thieme Verlag, Estugarda, Nova Iorque (1981)).

De acordo com uma primeira forma de realização preferida os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção apresentam um índice DBP de 200-250 g/(100 g) e de acordo com uma segunda forma de realização preferida um índice DBP de 250-280 g/(100 g).

Os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção, além de um índice absoluto elevado de grupos silanol (índice de Sears V<sub>2</sub>), comparativamente com os ácidos silícicos precipitados de acordo com o estado da técnica apresentam uma razão significativamente mais elevada do índice de Sears V<sub>2</sub> para a superfície BET. Quer dizer, os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção particularmente relativamente à superfície total apresentam um número muito elevado de grupos silanol.

Além do número mais elevado de grupos silanol os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção

são caracterizados por uma microporosidade reduzida, quer dizer, uma razão BET para CTAB muito reduzida.

A combinação das características acima referidas, particularmente o elevado razão índice de Sears  $V_2$ /BET, conduz a que os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção sejam particularmente adequados como materiais de enchimento reforçadores de elastómeros. Os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção neste caso caracterizam-se por uma atividade de caucho elevada, apresentam um comportamento de dispersão muito bom e um tempo de vulcanização reduzido.

Um outro objetivo da presente invenção é um processo, que pode ser utilizado para a produção dos ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção com

Superfície CTAB	100-160 m <sup>2</sup> /g com os intervalos preferenciais de 100-150 m <sup>2</sup> /g, 100-135 m <sup>2</sup> /g e 100-120 m <sup>2</sup> /g;
Superfície BET	100-190 m <sup>2</sup> /g com os intervalos preferenciais de 100-170 m <sup>2</sup> /g, 100-160 m <sup>2</sup> /g, 100-140 m <sup>2</sup> /g e 100-135 m <sup>2</sup> /g;
Índice DBP	180-300 g/(100 g), intervalo preferencial de 200-280 g/(100 g);
Índice de Sears $V_2$	15-28 ml/(5 g) com os intervalos preferenciais de 20-28 ml/(5 g), 22-28 ml/(5 g) e particularmente 25-28 ml/(5 g);
Humidade	4-8 %

assim como eventualmente um ou mais dos seguintes parâmetros físico-químicos

Razão do índice de Sears  $V_2$   
para a superfície BET 0,140-0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>) com os intervalos preferenciais de 0,150-0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>), 0,170-0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>), 0,180-0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>) e particularmente preferencialmente de 0,190-0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>) e de 0,190-0,250 ml/(5 m<sup>2</sup>);

Razão BET para CTAB 0,9-1,2, preferencialmente 1-1,15;

Diâmetro de partículas primárias 10-80 nm

e caracterizado por

- a) inicialmente ser carregada uma solução aquosa de um silicato alcalino ou alcalino-terroso e/ou de uma base orgânica e/ou inorgânica com um índice alcalino de 7 a 30;
- b) a esta carga inicial sob agitação de 55 a 95°C durante 10 a 120, preferencialmente 10 a 60 minutos, particularmente preferencialmente de 60 a 100 minutos, serem simultaneamente adicionados vidro solúvel e um agente acidificante, de modo que durante a precipitação o índice AZ permanece constante entre 7 e 30;
- c) ser acidificada para um valor de pH de aprox. 2,5 a 6 com um agente acidificante, e;
- d) ser filtrada, lavada, seca e eventualmente granulada.

A carga inicial pode ser de aprox. 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ou 90% do volume final da precipitação. Os compostos

básicos adicionados à carga inicial são particularmente selecionados de entre o grupo dos hidróxidos alcalinos, dos hidróxidos alcalino-terrosos, dos carbonatos alcalinos, dos carbonatos alcalino-terrosos e dos silicatos alcalinos. Preferencialmente são utilizados vidro solúvel e/ou lixívia de soda cáustica.

O índice alcalino constante na carga inicial e durante a etapa b) situa-se no intervalo de 7 a 30, preferencialmente de 10 a 30, particularmente preferencialmente situa-se no intervalo de 15 a 25, ainda mais particularmente preferencialmente o índice AZ é mantido num valor compreendido entre 18 e 22.

Opcionalmente a adição durante a etapa b) pode ser interrompida, sendo realizadas as seguintes etapas

- b') suspensão da adição durante 30 a 90 minutos sob manutenção da temperatura, e;
- b'') subsequentemente, à mesma temperatura, durante 10 a 120, preferencialmente 10 a 60 minutos, a adição simultânea de vidro solúvel e de agente acidificante, de modo que o índice AZ permanece constante durante a precipitação.

Além disso opcionalmente pode ser realizada uma adição adicional de sais orgânicos ou inorgânicos durante as etapas a) e/ou b) e/ou b') e/ou b''). Isto pode ser realizado em solução ou como matéria sólida, respetivamente continuamente durante o tempo de adição do vidro solúvel e do agente acidificante ou como adição em mistura. É igualmente possível, dissolver os sais num ou nos dois

componentes e subseqüentemente adicioná-los simultaneamente com estes.

Como sais inorgânicos preferencialmente são utilizados sais alcalinos ou alcalino-terrosos. Particularmente podem ser utilizadas todas as combinações dos seguintes iões:

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ .

Como sais orgânicos são adequados os sais de ácido fórmico, de ácido acético e de ácido propiônico. Como catione referem-se os iões alcalinos ou alcalino-terrosos acima referidos. A concentração destes sais na solução de adição pode ser de 0,01 a 5 mol/l. Preferencialmente como sal inorgânico é utilizado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Além do vidro solúvel (solução de silicato de sódio) podem igualmente ser utilizados outros silicatos tais como silicato de potássio ou silicato de cálcio. Como agente acidificante além de ácido sulfúrico podem igualmente ser utilizados outros agentes acidificantes tais como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{CO}_2$ .

Na etapa d) o ácido silícico precipitado inicialmente é filtrado e subseqüentemente lavado com água e secado. Neste caso o ácido silícico é lavado até que o teor de sulfato de sódio seja < 4 % em peso. A medição do teor de sulfato de sódio pode ser realizada de acordo com processos do conhecimento do perito na técnica, como por exemplo aquele descrito na EP 0 754 650 A1.

A filtração e a secagem de longa duração ou de curta duração dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção são do conhecimento do perito na técnica e podem por exemplo ser relidas nos documentos acima referidos.

A filtração e a secagem de longa duração ou de curta duração dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção são do conhecimento do perito na técnica e podem por exemplo ser relidas nos documentos acima referidos.

Preferencialmente o ácido silícico de acordo com a precipitação é seco num secador de corrente, num secador de pulverização, num secador de prateleiras, num secador transportador, num secador tubular rotativo, num secador *flash*, num secador *flash* giratório ou numa torre de aspersão. Estas variantes de secagem incluem o funcionamento com um atomizador, uma válvula de um ou de dois materiais ou um leito fluidificado integrado. Após a secagem eventualmente pode ser realizada uma moagem e/ou uma granulação com um compactador de cilindros. Preferencialmente o ácido silícico precipitado de acordo com a presente invenção após a etapa de secagem ou da moagem ou da granulação apresenta uma forma de partícula com um diâmetro médio superior a 15  $\mu\text{m}$ , particularmente superior a 80  $\mu\text{m}$ , particularmente preferencialmente superior a 200  $\mu\text{m}$  (determinação de acordo com a norma ISO 2591-1, Dezembro 1988). Particularmente preferencialmente os ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção apresentam-se sob a forma de um pó com um diâmetro médio superior a 15  $\mu\text{m}$  ou sob a forma de partículas essencialmente redondas com um diâmetro médio superior a 80  $\mu\text{m}$  (Micro Bead) ou sob a forma de granulados com um diâmetro médio  $\geq 1$  mm.

Um outro objetivo da presente invenção é a utilização de um ácido silícico precipitado com

Superfície CTAB	100-160 m <sup>2</sup> /g com os intervalos preferenciais de 100-150m <sup>2</sup> /g, 100-135 m <sup>2</sup> /g e 100-120 m <sup>2</sup> /g;
Superfície BET	100-190 m <sup>2</sup> /g com os intervalos preferenciais de 100-170 m <sup>2</sup> /g, 100-160 m <sup>2</sup> /g, 100-140 m <sup>2</sup> /g e 110-135 m <sup>2</sup> /g;
Índice DBP	180-300 g/(100 g), intervalo preferencial de 200-280 g/(100 g);
Índice de Sears V <sub>2</sub>	15-28 ml/(5 g) com os intervalos preferenciais de 20-28 ml/(5 g), 22-28 ml/(5 g) e particularmente 25-28 ml/(5 g);
Humidade	4-8 %

assim como eventualmente um ou mais dos seguintes parâmetros físico-químicos

Razão do índice de Sears V <sub>2</sub> para a superfície BET	0,140-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) com os intervalos preferenciais de 0,150-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0,170-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0,180-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) e particularmente preferencialmente de 0,190-0,280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) e de 0,190-0,250 ml/(5 m <sup>2</sup> );
Razão BET para CTAB	0,9-1,2, preferencialmente 1-1,15;
Diâmetro de partículas primárias	10-80 nm

para a produção de misturas elastoméricas, misturas de caucho vulcanizáveis e/ou outros vulcanizados.

Um outro objetivo da presente invenção são misturas elastoméricas, misturas de caucho vulcanizáveis e/ou outros vulcanizados, que contêm o ácido silícico de acordo com a presente invenção, como por exemplo corpos moldados tais como pneumáticos, pisos de pneumáticos, revestimentos para cabos, mangueiras, correias de transmissão, correias transportadoras, correias trapezoidais, revestimentos para cilindros, pneumáticos, solas de sapato, vedações e elementos de amortecimento.

Além disso os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção podem ser utilizados em todos os campos de aplicação, em que habitualmente são utilizados ácidos silícicos, como por exemplo separadores de bateria, como agentes antibloqueio, como agentes matificantes em tintas e vernizes, como veículos de produtos agrários e de produtos alimentares, em revestimentos, em tintas de impressão, em pós de extintores de incêndio, em materiais sintéticos, na área da impressão não por impacto, em pasta de papel, na área dos cuidados pessoais e em aplicações específicas.

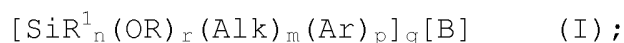
No caso da utilização na área da impressão não por impacto, por exemplo no processo a jato de tinta, entende-se a utilização dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção em

- tintas de impressão para o espessamento ou para o impedimento de salpicos e de deposição;

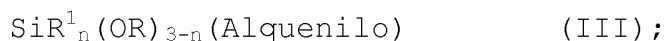
- papéis como material de enchimento, pigmento para espalhar, papel para cópia heliográfica, termopapel, termosublimação para impedir a penetração de tintas de impressão, melhoramento do repouso de imagem e do contraste, melhoramento da nitidez de ponto e do brilho da cor.

No caso da utilização na área dos cuidados pessoais a utilização dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção deve ser entendida como material de enchimento ou agente espessante por exemplo na área da farmácia e dos cuidados corporais.

Opcionalmente o ácido silícico de acordo com a presente invenção pode ser modificado com silanos ou organosilanos da fórmula 1 a III



ou



em que

B: representa -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (quando q = 1) ou -S<sub>w</sub>- (quando q = 2), sendo que B está quimicamente ligado a Alk;

R e R<sup>1</sup>: representam um radical alifático, olefínico, aromático ou ariloaromático com 2-30 átomos de carbono, que opcionalmente pode ser substituído com os

seguintes grupos: radical hidróxi, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogénio, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, tiol, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato, organosilano, sendo que R e R<sup>1</sup> podem ter um significado ou uma substituição igual ou diferente;

n: representa 0, 1 ou 2;

Alk: representa um radical hidrocarboneto bivalente não ramificado ou ramificado com 1 a 6 átomos de carbono;

m: representa 0 ou 1;

Ar: representa um radical arilo com 6 a 12 átomos de carbono, preferencialmente 6 átomos de carbono, que pode ser substituído com os seguintes grupos: radical hidróxi, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogénio, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, tiol, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, organosilano;

p: representa 0 ou 1, com a condição, de p e n não representarem simultaneamente 0;

q: representa 1 ou 2;

w: representa um número de 2 a 8;

r: representa 1, 2 ou 3, com a condição, de  $r + n + m + p = 4$ ;

Alquilo: representa um radical hidrocarboneto saturado monovalente não ramificado ou ramificado com 1 a 20 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 8 átomos de carbono;

Alquenilo: representa um radical hidrocarboneto insaturado monovalente não ramificado ou ramificado com 2 a 20 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 8 átomos de carbono.

O ácido silícico de acordo com a presente invenção pode igualmente ser modificado com compostos silício-orgânicos da composição  $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$  (com  $n = 1, 2, 3, 4$ );  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$  (com  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , com  $x + y = 2$ );  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$  (com  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , com  $x + y = 2$ );  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , com  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ );  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , com  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m [\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , com  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ). No caso destes compostos pode tratar-se de compostos de silano, de silazano e de siloxano lineares, cíclicos e ramificados. No caso de  $\text{R}^2$  pode tratar-se de radicais alquilo e/ou arilo substituídos e/ou não substituídos com 1 - 20 átomos de carbono, que podem ser substituídos com grupos funcionais tais como o grupo hidroxil, o grupo amino, poliéteres tais como óxido de etileno e/ou óxido de propileno e com grupos halogeneto tais como fluoreto.  $\text{R}^2$  pode igualmente conter grupos alcóxi, alquenilo, alquinilo e arilo e grupos sulfurosos. No caso de X pode tratar-se de grupos reativos

tais como radicais silanol, amino, tiol, halogénio, alcóxi, alquênio e hidrogénio.

Preferencialmente são utilizados polisiloxanos lineares da composição  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m [\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , com  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ), em que  $\text{R}^2$  preferencialmente é representado por metilo.

Particularmente preferencialmente são utilizados polisiloxanos da composição  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m [\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 1$ ;  $1 \leq z \leq 1000$ , com  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ), em que  $\text{R}^2$  preferencialmente é representado por metilo.

A modificação do ácido silícico precipitado opcionalmente granulado, não granulado, moído e/ou não moído com um ou mais dos organosilanos acima referidos pode ser realizada em misturas de 0,5 a 50 partes, relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado, particularmente 1 a 15 partes, relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado sendo que a reação entre o ácido silícico precipitado e o organosilano é realizada durante a preparação da mistura (*in situ*) ou externamente através da pulverização e subsequente recozimento da mistura, através da mistura do organosilano e da suspensão de ácido silícico seguidas de secagem e de recozimento (por exemplo de acordo com a DE 3437473 e a DE 19609619) ou de acordo com o processo descrito na DE 19609619 ou a DE-PS 4004781.

Como compostos organosilício são particularmente adequados todos os silanos bifuncionais, que por um lado podem realizar uma copulação relativamente ao material de

enchimento que contém grupos silanol e por outro lado uma copulação relativamente ao polímero. As quantidades habitualmente utilizadas dos compostos organosilício são de 1 a 10% em peso, relativamente à quantidade total de ácido silícico precipitado.

Os exemplos para estes compostos organosilício são:

bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano, bis(3-trietoxisililpropil)disulfano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano. Outros compostos organosilício são descritos na WO 99/09036, EP 1108231, DE 10137809, DE 10163945, DE 10223658.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção como silano pode ser utilizado bis(trietoxisililpropil)tetrasulfano.

O ácido silícico de acordo com a presente invenção pode ser misturado em misturas elastoméricas, pneus ou misturas de caucho vulcanizáveis como material de enchimento reforçador numa quantidade de 5 a 200 partes, relativamente a 100 partes de caucho sob a forma de pó de produto esférico ou de granulado tanto com modificação de silano como sem modificação de silano.

No âmbito da presente invenção as misturas de caucho e elastoméricas devem ser consideradas equivalentes.

Os grupos silanol sobre a superfície do ácido silícico atuam em misturas de caucho ou de borracha como possíveis

participantes de reação químicos com um agente de copulação. Este é por exemplo um silano bifuncional tal como o bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano, que possibilita a ligação do ácido silícico com a matriz de caucho. Através de um número tanto quanto possível elevado de grupos silanol é alcançada uma probabilidade elevada de uma copulação entre o ácido silícico e o reagente de copulação e por conseguinte uma probabilidade elevada de ligação do ácido silícico com a matriz de caucho, o que em última análise conduz a um potencial de reforço mais elevado. O índice de Sears  $V_2$  é uma medida para a descrição do número de grupos silanol do ácido silícico, enquanto a superfície BET de um ácido silícico descreve a respetiva superfície específica, que tem uma grande influência sobre o comportamento de processamento e outras propriedades elásticas de um compósito.

A indicação do número absoluto dos grupos silanol individualmente no entanto não é suficiente para caracterizar suficientemente um ácido silícico precipitado, considerando que os ácidos silícicos precipitados com superfície elevada em regra apresentam um número absoluto mais elevado de grupos silanol do que ácidos silícicos precipitados com uma superfície reduzida. Por conseguinte é importante o quociente do índice de Sears  $V_2$ /BET. Assim é representável o potencial de reforço gerado através dos grupos silanol por unidade superficial específica introduzida.

Além das misturas, que apenas contém os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção, com ou sem os referidos organosilanos como materiais de enchimento, adicionalmente

as misturas elastoméricas ou de caucho podem ser enchidas com um material de enchimento reforçador.

Como outros materiais de enchimento podem ser utilizados os seguintes materiais:

- Negros-de-fumo: os negros-de-fumo a utilizar neste caso são produzidos de acordo com o processo de produção de negro-de-fumo, negro de fornalha ou negro de gás e apresentam superfícies BET de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g, como por exemplo negros-de-fumo SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF ou GPF. Os negros-de-fumo eventualmente podem igualmente conter heteroátomos como por exemplo silício.
- Ácidos silícicos pirogênicos altamente dispersos, produzidos por exemplo através da hidrólise de chamas de haloides de silício. Os ácidos silícicos eventualmente podem igualmente apresentar-se como óxidos de misturas com outros óxidos de metais, tais como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn e titânio.
- Outros ácidos silícicos comercialmente disponíveis.
- Silicatos sintéticos, tais como silicato de alumínio, silicatos alcalino-terrosos tais como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com superfícies BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g e diâmetros de partícula primária de 10 a 400 nm.
- Óxidos e hidróxidos de alumínio sintéticos ou naturais.
- Silicatos naturais, tais como o caulino, outros compostos de dióxido de silício naturalmente presentes.
- Fibras de vidro e produtos de fibra de vidro (esteiras, cordas) ou esferas de microvidro.

- Amidos e tipos de amido modificado.
- Materiais de enchimento naturais, tais como por exemplo argilas e greda siliciosa.

A razão de desperdício neste caso, tal como no caso da dosagem dos organosilanos, é igualmente variável de acordo com o conjunto de propriedades desejado da mistura de borracha acabada. É concebível uma razão de 5 - 95% entre os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção e os outros materiais de enchimento acima referidos (igualmente como mistura) e é realizável neste âmbito.

De acordo com uma forma de realização particularmente preferida 10 a 150 partes em peso de ácidos silícicos, totalmente ou parcialmente constituídas pelo ácido silícico de acordo com a presente invenção, eventualmente podem ser utilizadas conjuntamente com 0 a 100 partes em peso de negro-de-fumo, assim como 1 a 10 partes em peso de um composto de organosilício, respetivamente relativamente a 100 partes em peso de caucho, para a produção das misturas.

Além dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção, dos organosilanos e de outros materiais de enchimento os elastómeros formam um outro componente importante da mistura de caucho. Neste caso refiram-se elastómeros, naturais ou sintéticos, diluídos com óleo ou não, como polímero individual ou desperdício (mistura) com outros cauchos, tais como por exemplo cauchos naturais, polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), copolímeros de estireno/butadieno com teores de estireno de 1 a 60, preferencialmente 2 a 50% em peso (SBR) particularmente produzidos por meio de um processo de polimerização de solução, cauchos de butilo, copolímeros de

isobutileno/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilnitrilo com teores de acrilnitrilo de 5 a 60, preferencialmente 10 a 50% em peso (NBR), cauchus NBR parcialmente hidrogenados ou totalmente hidrogenados (HNBR), copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), assim como misturas destes cauchus.

Além disso para misturas de caucho com os cauchus acima referidos consideram-se os seguintes cauchus adicionais: cauchus de carboxilo, de epóxido, trans-polipentenamero, cauchus de butilo halogenados, cauchus de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-propileno, eventualmente igualmente derivados químicos de caucho natural assim como cauchus naturais modificados.

Os cauchus de síntese preferidos são por exemplo descritos por W. Hofmann, "Kautschuk-technologie", Genter Verlag, Estugarda 1980.

Para a produção dos pneumáticos de acordo com a presente invenção têm particular interesse os cauchus L-SBR anionicamente polimerizados (SBR de solução) com uma temperatura de transição vítrea superior a  $-50^{\circ}\text{C}$  assim como as respectivas misturas com cauchus de dieno.

Aos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção, com ou sem silano, podem ser utilizados em todas as aplicações de borracha tais como, por exemplo, corpos moldados, pneumáticos, pisos de pneumáticos, cintas de transporte, correias transportadoras, vedações, correias de transmissão, mangueiras, solas de sapato, revestimentos

para cabos, revestimentos para cilindros, elementos de amortecimento, etc..

A incorporação deste ácido silícico e a produção destas misturas que contêm estes ácidos silícicos são realizadas de um modo convencional na indústria da borracha num misturador interno ou laminador preferencialmente a 80 - 200°C. A forma de administração ou de utilização dos ácidos silícicos tanto pode ser realizada como pó, como produto esférico ou como granulado. Igualmente neste caso os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção não se distinguem dos materiais de enchimento claros conhecidos.

Os vulcanizados de caucho de acordo com a presente invenção podem conter substâncias auxiliares de caucho adicionais nas dosagens convencionais, tais como agentes aceleradores de reação, agentes protetores contra o envelhecimento, agentes estabilizadores térmicos, agentes protetores contra a luz, agentes protetores de ozono, agentes auxiliares de processamento, agentes plastificantes, agentes de viscosidade, agentes propulsores, corantes, pigmentos, ceras, agentes diluentes, ácidos orgânicos, agentes retardadores, óxidos de metais, assim como agentes ativadores, tais como a trietanolamina, o polietilenoglicol, o hexantriol. Estes compostos são conhecidos na indústria do caucho.

Os agentes auxiliares de caucho podem ser utilizados nas quantidades conhecidas, que entre outros são selecionados de acordo com a finalidade de aplicação. Quantidades habituais são por exemplo quantidades de 0,1 a 50% em peso, relativamente ao caucho utilizado. Como agente de reticulação podem ser utilizados enxofre ou substâncias

doadoras de enxofre. As misturas de caucho de acordo com a presente invenção podem igualmente conter agentes aceleradores de vulcanização. Os exemplos de agentes aceleradores principais adequados são mercaptobenzotiazóis, sulfenamidas, tiuramas, ditiocarbamatos em quantidades de 0,5 a 3% em peso. Os exemplos para agentes co-aceleradores são guanidienos, tioureias e tiocarbonatos em quantidades de 0,5 a 5% em peso. O enxofre habitualmente pode ser utilizado em quantidades de 0,1 a 10% em peso, preferencialmente 1 a 3% em peso, relativamente ao caucho utilizado.

Os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção podem ser utilizados em cauchus, que são reticuláveis com agentes aceleradores e/ou enxofre, mas igualmente peroxidicamente.

A vulcanização das misturas de caucho de acordo com a presente invenção pode ser realizada a temperaturas de 100 a 200°C, preferencialmente 130 a 180°C, eventualmente sob uma pressão de 10 a 200 bar. A mistura dos cauchus com o material de enchimento, eventualmente agentes auxiliares de caucho e do composto de organossilício pode ser realizada em agregados de mistura conhecidos, tais como cilindros, misturadores internos ou extrusores de mistura.

As misturas de caucho de acordo com a presente invenção são adequadas para a produção de corpos moldados, por exemplo para a produção de pneumáticos, de pisos de pneumáticos para pneus de verão, de inverno e anuais, pneumáticos para automóveis, pneumáticos para veículos utilitários, pneumáticos para motas, componentes para a carcaça de pneumáticos, invólucros para cabos, mangueiras, correias de transmissão, correias transportadoras, revestimentos de

cilindro, solas de sapato, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

Os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção apresentam a vantagem de conferirem um reforço mais elevado e por conseguinte uma resistência à abrasão melhorada devido à atividade de caucho elevada, comparativamente com uma mistura de caucho igual com ácidos silícicos conhecidos até ao momento. Além disso apresentam dispersões muito boas e igualmente vantagens no tempo de vulcanização.

As misturas de caucho de acordo com a presente invenção são particularmente adequadas para a produção de pisos de pneumáticos para automóveis com uma resistência ao rolamento reduzida ou uma boa utilidade no inverno. Além disso os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção, sem a adição de compostos organosilício, na mistura com um negro-de-fumo de piso típico são igualmente adequados para o melhoramento do comportamento *Cut & Chip* de pneumáticos industriais, de máquinas agrícolas e de minas (definição e formas de realização adicionais ver "New insights into the tear mechanism" e referências contidas, apresentados na Tire Tech 2003 em Hamburgo pelo Dr. W. Niedermeier).

As condições de reação e os dados físicos/químicos dos ácidos silícicos precipitados de acordo com a presente invenção são determinados com os seguintes métodos:

#### **Determinação da humidade de ácidos silícicos**

De acordo com este método com base na norma ISO 787-2 são determinadas as partes voláteis (doravante por motivos de

simplificação designadas por humidade) do ácido silícico após uma secagem de 2 horas a 105°C. Esta perda de secagem em termos gerais é essencialmente constituída por humidade de água.

### **Execução**

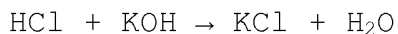
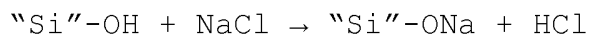
Num frasco de pesagem seco com tampa polida (diâmetro 8 cm, altura 3 cm) são pesados exatamente 10 g do ácido silícico sob a forma de pó, sob a forma de esferas ou sob a forma granulada (peso inicial E). A amostra é seca com tampa aberta durante 2 h a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  numa estufa de secagem. Subsequentemente o frasco de pesagem é fechado e arrefecido à temperatura ambiente num dessecador com sílica gel como agente secante. O peso final A é determinado gravimetricamente.

O teor de humidade determina-se em % de acordo com  $((E \text{ em g} - A \text{ em g}) * 100 \%) / (E \text{ em g})$ .

### **Determinação do índice de Sears modificado de ácidos silícicos**

Através da titulação de ácido silícico com solução de hidróxido de potássio no intervalo de pH 6 a pH 9 pode ser determinado o índice de Sears modificado (doravante designado por índice de Sears  $V_2$ ) como medida para o número de grupos hidróxi livres.

Na base do método de determinação estão as seguintes reações químicas, sendo que "Si"-OH deve simbolizar um grupo silanol do ácido silícico:



### **Execução**

10,00 g de um ácido silícico pulverulento, esférico ou granulado com  $5 \pm 1\%$  de humidade são triturados durante 60 segundos com um moinho universal IKA M 20 (550 W; 20 000 rotações/minuto). Eventualmente o teor de humidade da substância de partida tem de ser ajustado por secagem a  $105^\circ\text{C}$  na estufa de secagem ou por humedecimento uniforme e a trituração repetida. 2,50 g do ácido silícico assim tratado são pesados à temperatura ambiente num recipiente de titulação de 250 ml e misturados com 60,0 ml de metanol p. A.. Após a reticulação total da amostra são adicionados 40,0 ml de água desionizada e disperse-se por meio de um agitador Ultra Turrax T 25 (onda de agitação KV-18G, 18 mm de diâmetro) durante 30 segundos com um número de rotações de 18 000 rotações/minuto. Com 100 ml de água desionizada as partículas de amostra aderentes no bordo do recipiente e no agitador são enxaguadas para a suspensão e recozidas para  $25^\circ\text{C}$  num banho-maria termoestatizado.

O aparelho de medição de pH (firma Knick, Tipo: 766 medidor de pH Calimatic com sensor de temperatura) e o elétrodo de pH (cadeia de medição de bastão único da firma Schott, tipo N7680) são calibrados por meio de soluções tampão (pH 7,00 e 9,00) à temperatura ambiente. Com o medidor de pH inicialmente é medido o valor de pH de partida da suspensão a  $25^\circ\text{C}$ , subseqüentemente de acordo com o resultado é ajustado para um valor de pH de 6,00 com solução de

hidróxido de potássio (0,1 mol/l) ou com solução de ácido clorídrico (0,1 mol/l). O consumo de solução de KOH ou de HCl em ml até o pH 6,00 corresponder a  $V_1'$ .

Subsequentemente são adicionados 20,0 ml de solução de cloreto de sódio (250,00 g NaCl p.A. completados com água desionizada para 1l). Com 0,1 mol/KOH a titulação prossegue até ser atingido um valor de pH de 9,00. O consumo de solução de KOH em ml até o pH 9,00 corresponder a  $V_2'$ .

Em seguida os volumes de  $V_1'$  ou de  $V_2'$  são inicialmente normatizados para o peso inicial teórico de 1 g e ampliados com 5, do que resultam  $V_1$  e o índice de Sears  $V_2$  em unidades de ml/(5 g).

#### **Determinação da superfície BET**

A superfície de nitrogénio específica (doravante designada por superfície BET) do ácido silícico pulverulento, esférico ou granulado é determinada de acordo com a norma ISO 5794-1/Anexo D com um AREA-meter (firma Ströhlein, JUWE).

#### **Determinação da superfície CTAB**

O método baseia-se na adsorção de CTAB (brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamónio) na superfície "externa" do ácido silícico, que é igualmente designada por "superfície eficaz de caucho", com base na ASTM 3765 ou na NEN 45-007 (Capítulo 5.12.1.3). A adsorção de CTAB é realizada em solução aquosa sob agitação e sob tratamento com ultrassom. O CTAB em excesso, não adsorvido é determinado através da retitulação com NDSS (solução sulfosuccinato de

dioctilsódio, solução "em aerossol OT") com um processador de titulação, sendo que o ponto final é dado pelo máximo da turvação da solução e é determinado com um fotótrodo. A temperatura durante as operações realizadas é de 23 - 25°C para evitar a cristalização de CTAB. A retitulação tem por base a seguinte equação de reação:



### **Aparelhos**

Processador de titulação METTLER Toledo do tipo DL 55 e processador de titulação METTLER Toledo do tipo DL 70 equipados com: eletrodo de pH, fabricação Mettler, tipo DG 111 e fotótrodo, fabricação Mettler, tipo DP 550

Béquer de titulação 100 ml de polipropileno

Recipiente de titulação em vidro, 150 ml com tampa

Aparelho de filtração sob pressão, 100 ml de conteúdo

Filtro de membrana de nitrato de celulose, tamanho de poro 0,1 µm, 47 mm de diâmetro, por exemplo Whatman (Número de pedido 7181-004)

### **Reagentes**

As soluções de CTAB (0,015 mol/l em água desionizada) e NDSS (0,00423 mol/l em água desionizada) são mencionadas prontas (firma Kraft, Duisburg: Número de pedido 6056.4700 solução de CTAB 0,015 mol/l; Número de pedido 6057.4700 solução de NDSS 0,00423 mol/l), guardadas a 25°C e consumidas no período de um mês.

### **Execução**

### **Titulação cega**

O consumo de solução NDSS para a titulação de 5 ml de solução de CTAB deve ser analisado 1 x dia antes de cada série de medições. Para este efeito o fotótrodo é ajustado para  $1000 \pm 20$  mV (correspondendo a uma transparência de 100%) antes do início da titulação.

Exatamente 5,00 ml de solução de CTAB são pipetados num béquer de titulação e são adicionados 50,0 ml de água desionizada. Sob agitação é realizada a titulação com solução de NDSS de acordo com o método de medição conhecido do perito na técnica com um processador de titulação DL 55 até a turvação máxima da solução. Determina-se o consumo de  $V_1$  na solução NDSS em ml. Cada titulação é realizada com determinação tripla.

### **Adsorção**

10,0 g de ácido silícico pulverulento, esférico ou granulado com um teor de humidade de  $5 \pm 2\%$  (eventualmente o teor de humidade é ajustado por secagem a  $105^\circ\text{C}$  na estufa de secagem ou por humedecimento uniforme) são triturados num moinho (firma Krups, modelo KM 75, artigo n.º2030-70) durante 30 segundos. Exatamente 500,0 mg da amostra triturada são transferidos para um recipiente de titulação de 150 ml com um bastão de agitação magnético e são adicionados exatamente 100,0 ml de solução de CTAB. O recipiente de titulação é fechado com uma tampa e agitado durante 15 minutos com um agitador magnético. Ácidos silícicos hidrófobos são agitados com um agitador Ultra Turrax T 25 (onda de agitação KV-18G, de 18 mm de diâmetro)

a 18 000 rotações/minuto no máximo durante 1 minuto até à reticulação total. O recipiente de titulação é aparafusado ao processador de titulação DL 70 e o valor de pH da suspensão ajustado com KOH (0,1 mol/l) ajustado para um valor de  $9 \pm 0,05$ . É realizada uma exposição a ondas sónicas de 4 minutos da suspensão no recipiente de titulação num banho de ultrassom (firma Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz) a 25°C. Subsequentemente é imediatamente realizada uma filtração sob pressão através de um filtro de membrana com uma pressão de nitrogénio de 1,2 bar. A carga inicial de 5 ml é rejeitada.

### **Titulação**

5,00 ml do filtrado restante são pipetados num béquer de titulação de 100 ml e completados com água desionizada para 50,00 ml. O béquer de titulação é aparafusado ao processador de titulação DL 55 e sob agitação é realizada a titulação com solução de NDSS até à turvação máxima. Determina-se o consumo  $V_{II}$  na solução de NDSS em ml. Cada turvação deve ser realizada com determinação tripla.

### **Cálculo**

Com o auxílio dos valores de medição

$V_I$  = Consumo de solução de NDSS em ml na titulação de amostra cega

$V_{II}$  = Consumo de solução de NDSS em ml na utilização do filtrado

resulta

$V_I/V_{II}$  = Quantidade de material CTAB de amostra cega/quantidade de material CTAB presente na amostra do filtrado.

Disto segue para a quantidade de material N adsorvida de CTAB em g:

$$N = ((V_I - V_{II}) * 5.5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_I * 1000 \text{ ml}).$$

Considerando que de 100 ml de filtrado apenas 5 ml são titulados, e utilizados 0,5 g de ácido silícico com uma humidade definida e a necessidade de espaço de 1 g CTAB representa  $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$ , disto segue: superfície CTAB (não corrigida com água) em  $\text{m}^2/\text{g} = (N * 20 * 578,435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0,5 \text{ g})$  e superfície CTAB (não corrigida com água) em  $\text{m}^2/\text{g} = ((V_I - V_{II}) * 636,2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_I$ .

A superfície CTAB refere-se a ácido silícico anidro, pelo que é realizada a seguinte correção.

**Superfície CTAB em  $\text{m}^2/\text{g} = (\text{superfície CTAB (não corrigida com água) em } \text{m}^2/\text{g} * 100\% / (100\% - \text{humidade em } \%)$**

### Determinação da absorção de DBP

A absorção DBP (índice DBP), que é uma medida para o poder de absorção do ácido silícico precipitado, é determinada com base na norma DIN 53601 conforme se segue:

### **Execução**

12,50 g de ácido silícico pulverulento ou esférico com um teor de humidade de 0 - 10% (eventualmente o teor de humidade tem de ser ajustado através de secagem a 105°C na estufa de secagem) são colocados na câmara do amassador (artigo número 279061) do absortómetro de Brabender "E" (sem vaporização do filtro de partida do absorvedor do momento de rotação). No caso dos granulados é utilizada uma fração de peneira de 3,15 a 1 mm (peneiras de aço inoxidável da firma Retsch) (por compressão suave dos granulados com uma espátula de material sintético através da peneira com 3,15 mm de largura de poros). Sob mistura constante (velocidade de circulação das pás do amassador de 125 rotações/minuto) goteja-se à temperatura ambiente dibutilftalato através do "Dosimaten Brabender T90/50" com uma velocidade de 4 ml/min na mistura. A mistura é realizada apenas com uma pequena necessidade de força e é supervisionada com base na indicação digital. Próximo do final da determinação a mistura torna-se pastosa, o que é indicado por meio de um aumento acentuado da necessidade de força. Numa indicação de 600 dígitos (momento de rotação de 0,6 Nm) desligam-se através de um contacto elétrico tanto o amassador como igualmente a dosagem de DBP. O motor síncronico para a alimentação de DBP está acoplado com um contador digital, de modo que o consumo de DBP pode ser lido em ml.

### **Avaliação**

A absorção de DBP é indicada em g/(100g) e calculada com base na seguinte fórmula a partir do consumo de DBP medido. A densidade de DBP a 20°C tipicamente é de 1,047 g/ml.

**Absorção de DBP em g/(100 g) = ((Consumo de DBP em ml) \* (Densidade de DBP em g/ml) \* 100)/(12,5 g).**

A absorção de DBP é definida para ácido silícico seco, anidro. Em caso de utilização de ácidos silícicos precipitados húmidos o valor deve ser corrigido por meio da seguinte tabela de correções. O valor de correção correspondente ao teor de água é adicionado ao valor de DBP experimentalmente determinado; por exemplo a um teor de água de 5,8% significaria um aumento de 33 g/(100 g) para a absorção de DBP.

**Tabela de correção para absorção de dibutilftalato - anidro**

-

% de água	% de água				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

**Determinação do valor de pH**

O processo com base na norma DIN EN ISO 787-9 serve para a determinação do valor de pH de uma suspensão aquosa de ácidos silícicos a 20°C. Para este efeito é produzida uma suspensão aquosa da amostra a ser analisada. Após uma breve agitação da suspensão é determinado o respetivo valor de pH por meio de um medidor de pH previamente calibrado.

## Execução

Antes da realização da medição do pH o medidor de pH (firma Knick, tipo: 766 medidor de pH Calimatic com sensor de temperatura) e o eletrodo de pH (cadeia de medição da firma Schott, tipo N7680) devem ser diariamente calibrados mediante utilização de soluções tampão a 20°C. A função de calibração é selecionada, de modo que as duas soluções tampão utilizadas incluam o valor de pH esperado da amostra (soluções tampão com pH 4,00 e 7,00, pH 7,00 e pH 9,00 e eventualmente pH 7,00 e 12,00). No caso da utilização de granulados inicialmente são triturados 20,0 g de ácido silícico por meio de um moinho (firma Krups, modelo KM 75, artigo número 2030-70) durante 20 segundos.

5,00 g de ácido silícico pulverulento ou esférico com um teor de humidade de  $5 \pm 1\%$  (eventualmente o teor de humidade tem de ser ajustado por secagem a 105°C numa estufa de secagem ou por humedificação uniforme antes da eventual trituração) são pesados numa balança de precisão para 0,01 g exatamente para um frasco de gargalo largo previamente tarado. São adicionados 95,0 ml de água desionizada à amostra. Subsequentemente a suspensão é agitada num recipiente fechado durante um período de 5 minutos por meio de um dispositivo de agitação (firma Gerhardt, modelo LS10, 55 W, nível 7) à temperatura ambiente. A medição do valor de pH é realizada diretamente a seguir à agitação. Para este efeito o eletrodo inicialmente é lavado com água desionizada, subsequentemente com uma parte da suspensão e posteriormente mergulhado na suspensão. Após adição de uma barra magnética na suspensão mediante uma velocidade de

agitação constante com leve formação de trombos da suspensão é realizada a medição do pH. Quando o medidor de pH indica um valor constante, o valor de pH é lido no indicador.

No caso da utilização de ácido silícico hidrófobo a execução é realizada de forma análoga, contudo, neste caso 5,00 g da amostra eventualmente triturada com um teor de humidade de  $5 \pm 1\%$  são pesados na balança de precisão para 0,01 g exatamente para o frasco de vidro de gargalo alto previamente tarado. São adicionados 50,0 ml de metanol p. A. e 50,0 ml de água desionizada e subsequentemente a suspensão é agitada num recipiente fechado durante um período de 5 minutos por meio de um dispositivo de agitação (firma Gerhardt, modelo LS10, 55 W, nível 7) à temperatura ambiente. A medição do valor de pH é igualmente realizada sob agitação, contudo após exatamente 5 minutos.

### **Determinação do teor de matéria sólida do bolo de filtração**

De acordo com este método o teor de matéria sólida dos bolos de filtração é determinado através da remoção das partes voláteis a  $105^{\circ}\text{C}$ .

#### **Execução**

Numa taça de porcelana tarada, seca (20 cm de diâmetro) são pesados 100,00 g do bolo de filtração (peso inicial E). Eventualmente o bolo de filtração é triturado com uma espátula, para se obter pedaços soltos de no máximo  $1\text{ cm}^3$ . A amostra é seca a  $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$  numa estufa de secagem até atingir um peso constante. Subsequentemente a amostra é arrefecida à temperatura ambiente num dessecador com sílica

gel como agente de secagem. O peso final A é gravimetricamente determinado.

O teor de matéria sólida é determinado em % de acordo com  $100\% - ((E \text{ em g} - A \text{ em g}) * 100\%) / (E \text{ em g})$ .

### **Determinação da condutibilidade elétrica**

A determinação da condutibilidade elétrica (LF) de ácidos silícicos é realizada em suspensão aquosa.

#### **Execução**

No caso da utilização de granulados inicialmente trituram-se 20,0 g de ácido silícico por meio de um moinho (firma Krups, modelo KM 75, artigo número 2030-70) durante 20 segundos. 4,00 g de ácido silícico pulverulento ou esférico com um teor de humidade de  $5 \pm 1\%$  (eventualmente o teor de humidade tem de ser ajustado por secagem a  $105^\circ\text{C}$  numa estufa de secagem ou por humedificação uniforme antes da eventual trituração) são suspensos em 50,0 ml de água desionizada e aquecidos a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 minuto. A amostra extraída arrefecida a  $20^\circ\text{C}$  é completada para exatamente 100 ml e homogeneizada por reagitação.

A célula de medição do dispositivo de medição de condutibilidade LF 530 (firma WTW) é enxaguada com uma quantidade de amostra mais reduzida, antes da célula de medição LTA01 ser mergulhada na suspensão. O valor indicado no visor corresponde à condutibilidade a  $20^\circ\text{C}$ , considerando que o sensor de temperatura externo TFK 530 realiza uma compensação de temperatura automática. Este coeficiente de

temperatura assim como a constante celular  $k$  devem ser verificados antes de cada série de medições.

Como solução de calibração são utilizados 0,01 mol/l de uma solução de cloreto de potássio (LF a 20°C = 1278  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

### **Determinação do teor de matéria sólida de suspensões precipitadas**

O teor de matéria sólida da suspensão precipitada é gravimetricamente determinado após a filtração da amostra.

#### **Execução**

100,0 ml da suspensão precipitada homogeneizada ( $V_{\text{suspensão}}$ ) são medidos à temperatura ambiente com o auxílio de um cilindro de medição. A amostra é sugada através de um filtro redondo (tipo 572, firma Schleicher & Schuell) num filtro de sucção de porcelana, mas não aspirada seca, para evitar a formação de fendas do bolo de filtração. Subsequentemente o bolo do filtro é lavado com 100,0 ml de água desionizada. O bolo de filtração lavado é completamente sugado, transferido para um recipiente de porcelana tarado e seco a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  numa estufa de secagem até atingir um peso constante. Determina-se o peso do ácido silícico seco ( $m_{\text{amostra}}$ ). O teor de matéria sólida é determinado de acordo com a seguinte fórmula:

**Teor de matéria sólida em g/l =  $(m_{\text{amostra}} \text{ em g}) / (V_{\text{suspensão}} \text{ em l})$ .**

### **Determinação do índice alcalino**

Como determinação do índice alcalino (AZ) entende-se o consumo de ácido clorídrico em ml (com 50 ml de volume de amostra, 50 ml de água destilada e de um ácido clorídrico utilizado com uma concentração de 0,5 mol/l) numa titulação potenciométrica direta de soluções alcalinas ou de suspensões até um valor de pH de 8,30. Assim abrange-se o teor alcalino livre da solução ou suspensão.

### **Execução**

O aparelho de medição de pH (firma Knick, Tipo: 766 medidor de pH Calimatic com sensor de temperatura) e o elétrodo de pH (cadeia de medição de bastão único da firma Schott, tipo N7680) são calibrados com o auxílio de duas soluções tampão (pH = 7,00 e pH = 10,00) à temperatura ambiente. A cadeia de medição de bastão único é imersa na solução de medição ou na suspensão de medição temperada a 40°C constituída por 50,0 ml de amostra e 50,0 ml de água desionizada. Subsequentemente adiciona-se em gotas a solução de ácido clorídrico com a concentração de 0,5 mol/l, até se ajustar um valor de pH de 8,30. Devido ao equilíbrio que inicialmente só se ajusta lentamente entre o ácido silícico e o teor alcalino livre é necessário um tempo de espera de 15 minutos até à leitura definitiva do consumo de ácido. No caso das quantidades de material e das concentrações seleccionadas o consumo de ácido clorídrico lido em ml corresponde diretamente ao índice alcalino, o qual é indicado sem dimensão.

Os seguintes exemplos explicam mais detalhadamente a presente invenção, sem limitar o respetivo âmbito.

### **Exemplo 1 Produção de ácidos silícicos**

**Exemplo 1.1**

Num reator de aço inoxidável com um sistema de agitação de hélice e aquecimento de camisa dupla inicialmente introduzem-se 1550 l de água assim como 141,4 kg de vidro solúvel (densidade de 1,348 kg/l, 27,0% SiO<sub>2</sub>, 8,05% de Na<sub>2</sub>O).

Subsequentemente sob forte agitação a 92°C durante 80 minutos são adicionados 5,505 kg/min do vidro solúvel acima referido e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade de 1,83 kg/l, 96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada, de modo que no meio reacional predomina um índice AZ de 20. Subsequentemente é suspensa a adição de vidro solúvel e adicionado ácido sulfúrico, até ser alcançado um valor de pH de 5,0 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada com um filtro prensa de membrana e lavada com água. O bolo de filtração com um teor de matéria sólida de 21% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e um agregado de cisalhamento. A alimentação de ácido silícico com um teor de matéria sólida de 18% e um valor de pH de 4,0 subsequentemente é seca numa torre de vaporização sob dosagem de amoníaco.

O produto Micro Bead obtido apresenta uma superfície BET de 123 m<sup>2</sup>/g e uma superfície CTAB de 119 m<sup>2</sup>/g.

**Exemplo 1.2**

Num reator de aço inoxidável com um sistema de agitação de hélice e aquecimento de camisa dupla inicialmente introduzem-se 1550 l de água assim como 141,4 kg de vidro solúvel (densidade de 1,348 kg/l, 27,0% SiO<sub>2</sub>, 8,05% de Na<sub>2</sub>O).

Subsequentemente sob forte agitação a 88,5°C durante 80 minutos são adicionados 5,505 kg/min do vidro solúvel acima referido e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade de 1,83 kg/l, 96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada, de modo que no meio reacional predomina um índice AZ de 20. Subsequentemente é suspensa a adição de vidro solúvel e adicionado ácido sulfúrico, até ser alcançado um valor de pH de 4,5 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada com um filtro prensa de membrana e lavada com água. O bolo de filtração com um teor de matéria sólida de 19% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e um agregado de cisalhamento. A alimentação de ácido silícico com um teor de matéria sólida de 17% e um valor de pH de 3,0 subsequentemente é seca numa torre de vaporização sob dosagem de amoníaco.

O produto Micro Bead obtido apresenta uma superfície BET de 168 m<sup>2</sup>/g e uma superfície CTAB de 148 m<sup>2</sup>/g.

### **Exemplo 1.3**

Num reator de aço inoxidável com um sistema de agitação de hélice e aquecimento de camisa dupla inicialmente introduzem-se 1550 l de água assim como 141,4 kg de vidro

solúvel (densidade de 1,348 kg/l, 27,0% SiO<sub>2</sub>, 8,05% de Na<sub>2</sub>O).

Subsequentemente sob forte agitação a 93°C durante 80 minutos são adicionados 5,505 kg/min do vidro solúvel acima referido e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade de 1,83 kg/l, 96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada, de modo que no meio reacional predomina um índice AZ de 20. Subsequentemente é suspensa a adição de vidro solúvel e adicionado ácido sulfúrico, até ser alcançado um valor de pH de 5,0 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada com um filtro prensa de membrana e lavada com água. O bolo de filtração com um teor de matéria sólida de 21% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e um agregado de cisalhamento. A alimentação de ácido silícico com um teor de matéria sólida de 18% e um valor de pH de 4,0 subsequentemente é seca por pulverização e granulada por laminação sob dosagem de amoníaco.

O produto granular obtido apresenta uma superfície BET de 126 m<sup>2</sup>/g e uma superfície CTAB de 118 m<sup>2</sup>/g.

#### **Exemplo 1.4**

Num reator de aço inoxidável com um sistema de agitação de hélice e aquecimento de camisa dupla inicialmente introduzem-se 1550 l de água assim como 141,4 kg de vidro solúvel (densidade de 1,348 kg/l, 27,0% SiO<sub>2</sub>, 8,05% de Na<sub>2</sub>O).

Subsequentemente sob forte agitação a 92°C durante 100 minutos são adicionados 5,505 kg/min do vidro solúvel acima referido e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade de 1,83 kg/l, 96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada, de modo que no meio reacional predomina um índice AZ de 20. Subsequentemente é suspensa a adição de vidro solúvel e adicionado ácido sulfúrico, até ser alcançado um valor de pH de 5,0 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada com um filtro prensa de membrana e lavada com água. O bolo de filtração com um teor de matéria sólida de 22% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e um agregado de cisalhamento. A alimentação de ácido silícico com um teor de matéria sólida de 19% e um valor de pH de 3,8 subsequentemente é seca por pulverização e granulada por laminação sob dosagem de amoníaco.

O produto granular obtido apresenta uma superfície BET de 130 m<sup>2</sup>/g e uma superfície CTAB de 113 m<sup>2</sup>/g.

### **Exemplo 1.5**

Num reator de aço inoxidável com um sistema de agitação de hélice e aquecimento de camisa dupla inicialmente introduzem-se 1550 l de água assim como 141,4 kg de vidro solúvel (densidade de 1,348 kg/l, 27,0% SiO<sub>2</sub>, 8,05% de Na<sub>2</sub>O).

Subsequentemente sob forte agitação a 92°C durante 100 minutos são adicionados 5,505 kg/min do vidro solúvel acima referido e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade de 1,83 kg/l, 96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta dosagem de ácido

sulfúrico é regulada, de modo que no meio reacional predomina um índice AZ de 20. Subsequentemente é suspensa a adição de vidro solúvel e adicionado ácido sulfúrico, até ser alcançado um valor de pH de 5,0 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada com um filtro prensa de membrana e lavada com água. O bolo de filtração com um teor de matéria sólida de 21% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e um agregado de cisalhamento. A alimentação de ácido silícico com um teor de matéria sólida de 19% e um valor de pH de 4,0 subsequentemente é seca numa torre de vaporização sob dosagem de amoníaco.

O produto Micro Bead obtido apresenta uma superfície BET de 110 m<sup>2</sup>/g e uma superfície CTAB de 108 m<sup>2</sup>/g.

### **Exemplo 1.6**

Num reator de aço inoxidável com um sistema de agitação de hélice e aquecimento de camisa dupla inicialmente introduzem-se 1550 l de água assim como 141,4 kg de vidro solúvel (densidade de 1,348 kg/l, 27,0% SiO<sub>2</sub>, 8,05% de Na<sub>2</sub>O).

Subsequentemente sob forte agitação a 88°C durante 100 minutos são adicionados 5,505 kg/min do vidro solúvel acima referido e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade de 1,83 kg/l, 96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada, de modo que no meio reacional predomina um índice AZ de 20. Subsequentemente é suspensa a adição de vidro solúvel e adicionado ácido sulfúrico, até

ser alcançado um valor de pH de 5,0 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada com um filtro prensa de membrana e lavada com água. O bolo de filtração com um teor de matéria sólida de 22% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e um agregado de cisalhamento. A alimentação de ácido silícico com um teor de matéria sólida de 20% e um valor de pH de 3,0 subsequentemente é seca numa torre de vaporização sob dosagem de amoníaco.

O produto Micro Bead obtido apresenta uma superfície BET de 143 m<sup>2</sup>/g e uma superfície CTAB de 131 m<sup>2</sup>/g.

Outros dados físico-químicos dos ácidos silícicos acima referidos são resumidos na tabela seguinte.

Ácido silícico do exemplo n.º	BET	CTAB	DBP	Humidade	pH	Condutibilidade	Índice de Sears V <sub>2</sub>	Índice de Sears V <sub>2</sub> /BET
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[g/(100 g)]	[%]	[-]	[µS/cm]	[ml/(5 g)]	[ml/(5 m <sup>2</sup> )]
1.1	123	119	272	4,8	5,6	610	24	0,195
1.2	168	148	265	5,5	6,0	700	26	0,155
1.3	126	118	207	5,1	5,1	810	22	0,175
1.4	130	113	204	5,2	6,2	720	22	0,169
1.5	110	108	271	5,1	5,5	930	25	0,227
1.6	143	131	258	4,8	5,7	580	26	0,182

## Exemplo 2

### Exemplo 2.1

O ácido silícico precipitado 1.1 e 1.3 do exemplo 1 de acordo com a presente invenção foram analisados numa mistura de caucho de emulsão SBR. Como estado da técnica e

referência foi selecionado o ácido silícico Ultrasil VN2 GR da Degussa AG com uma superfície CTAB de 125 m<sup>2</sup>/g.

A receita utilizada para as misturas de caucho é indicada na tabela 2.1 seguinte. Neste caso a unidade phr significa partes em peso, relativamente a 100 partes do caucho bruto utilizado.

**Tabela 2.1**

<b>1.ª Etapa</b>	<b>Referência</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Buna SBR 1712	137,5	137,5	137,5
Ultrasil VN2 GR	50	-	-
Ácido silícico de acordo com o Ex. 1.1	-	50	-
Ácido silícico de acordo com o Ex. 1.3	-	-	50
X50-S	3	3	3
ZnO	3	2	3
Ácido esteárico	1	1	1
Vulkanox 4020	2	2	2
Protector G 3108	1,5	1,5	1,5
<b>2.ª Etapa</b>			
Mistura da etapa 1			
<b>3.ª Etapa</b>			
Mistura da etapa 2			
Vulkacit D/C	1,5	1,5	1,5
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5	1,5
Enxofre	2,2	2,2	2,2

No caso do polímero Buna 1712 trata-se de um copolímero SBR polimerizado em emulsão da Buna DOW Leuna com um teor de estireno de 23,5% em peso e um teor de óleo de 37,5 phr. X50-S é uma mistura 50/50 de Si 69 [bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano] e de negro-de-fumo obtenível na Degussa AG. No caso do Vulkanox 4020 trata-se de 6PPD da Bayer AG e o Protector G 3108 é uma cera de proteção de ozono da HB-Fuller GmbH. O Vulkacit D/C (DPG) e

o Vulkacit CZ/EG (CBS) são produtos comercialmente disponíveis da Bayer AG.

As misturas de caucho são produzidas num misturador interno de acordo com a prescrição de mistura apresentada na Tabela 2.2. Na Tabela 2.3 são resumidos os métodos utilizados para o teste da borracha. As misturas são vulcanizadas durante 18 minutos a 160°C. A tabela 2.4 apresenta os resultados do teste técnico da borracha.

**Tabela 2.2**

<b>Etapa 1</b>	
<b>Configurações</b>	
Agregado de mistura Werner & Pfleiderer tipo 1.5 N	
Número de rotações	45 min <sup>-1</sup>
Fricção	1:1.11
Pressão de punção	5,5 bar
Volume oco	1,61
Grau de enchimento	0,73
Temperatura de passagem	90°C
<b>Procedimento de mistura</b>	
0 a 1 min	Polímero
1 a 2 min	Componentes da 1.ª etapa
2 min	Limpar
2 a 3 min	Misturar, arejar
3 a 4 min	Misturar com 70 min <sup>-1</sup> , arejar
4 a 5 min	Misturar com 75 min <sup>-1</sup> , extraír
Armazenamento	24 h à temperatura ambiente
<b>Etapa 2</b>	
<b>Configurações</b>	
Agregado de mistura como na etapa 1 até:	
Número de rotações	70 min <sup>-1</sup>
Grau de enchimento	0,71
<b>Procedimento de mistura</b>	
0 a 1 min	Plastificar a mistura da etapa 1
1 a 3 min	Manter a temperatura da mistura a 150°C através da variação do número de rotações
3 min	Extraír
Armazenamento	4 h à temperatura ambiente
<b>Etapa 3</b>	
<b>Configurações</b>	

Agregado de mistura como na etapa 1 até:	
Número de rotações	40 min <sup>-1</sup>
Temperatura de passagem	50°C
Grau de enchimento	0,69
<b>Procedimento de mistura</b>	
0 a 2 min	Mistura da etapa 2, componentes da etapa 3
2 min	<p>Extrair e formar pele no laminador misturador de laboratório, (diâmetro de 200 mm, comprimento de 450 mm, temperatura de passagem 50°C)</p> <p>Homogeneizar:</p> <p>Recortar 3* à direita, 3* à esquerda, virar 3* com espaço entre cilindros largo (3,5 mm) e 3* com espaço entre cilindros estreito (1 mm): estirar a pele</p>

Tabela 2.3

Teste físico	Norma/Condições
Teste com vulcmetro, 160°C	DIN 53529/3, ISO 6502
	Diferença do momento de rotação Dmax - Dmin [dNm]
t10% e t90% [min]	
Ensaio de tração no anel, 23°C	DIN 53504, ISO 37
	Valores de tensão 100% e 500% [Mpa]
	Factor de reforço: Valor de tensão 500%/100% [-]
	Dilatação por rutura [%]
Dureza Shore-A, 23°C [-]	DIN 53 505
Ball rebound [%], 0°C e 60°C	DIN EN ISO 8307
	Esfera de aço de 19 mm, 28 g
Coeficiente de dispersão [%]	ver texto

O coeficiente de dispersão foi determinado por meio de topografia superficial incl. correção medial (A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division). O coeficiente de dispersão determinado deste modo correlaciona diretamente com uma medida de precisão > 0,95 com o coeficiente de dispersão determinado oticamente, tal como é por exemplo determinado pelo

Deutschen Institut für Kautschuk-technologie e.V., Hannover/Alemanha (H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte", apresentado no DIK-Workshop, a 27-28 de Novembro de 1997, Hannover/Alemanha).

**Tabela 2.4**

Dados de mistura bruta	Referência	A	B
Dmax-Dmin	11,5	11,8	11,6
t10%	4,9	4,6	4,6
t90%	9,8	9,6	9,5
<b>Dados do vulcanizado</b>			
Valor de tensão 100%	1,0	1,0	1,0
Valor de tensão 500%	9,1	9,9	10,3
Valor de tensão 500%/100%	9,1	9,9	10,3
Dilatação por ruptura	530	500	520
Dureza Shore-A	51	51	51
<i>Ball-Rebound</i> 0°C	22,1	21,2	21,3
<i>Ball-Rebound</i> 60°C	71,0	70,4	70,3
Coeficiente de dispersão	98	99	97

Conforme se pode verificar com base nos dados da tabela 2.4, as misturas A e B com os ácidos silícicos de acordo com a presente invenção apresentam um tempo de vulcanização mais rápido t90% do que a mistura de referência. Além da vulcanização mais rápida verificam-se particularmente vantagens num valor de tensão mais elevado 500% assim como num fator de reforço mais elevado. O *Ball-Rebound* a 0°C e a 60°C são comparáveis, de modo que não se esperam prejuízos no comportamento de histerése das misturas. A dispersão dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção é muito boa.

### **Exemplo 2.2**

O ácido silícico precipitado 1.2 do exemplo 1 de acordo com a presente invenção foi analisado numa mistura de caucho SSBR/BR. Como estado da técnica e como referência foi selecionado o ácido silícico Ultrasil 3370 GR da Degussa AG com uma superfície CTAB de 160 m<sup>2</sup>/g. A mistura utilizada representa uma receita modelo para a mistura de pisos de pneumáticos de veículos ligeiros de passageiros.

A receita utilizada para as misturas de caucho é indicada na seguinte tabela 2.5. Neste caso a unidade phr significa partes em peso, relativamente a 100 partes do caucho bruto utilizado.

**Tabela 2.5**

<b>1.ª Etapa</b>	<b>Referência</b>	<b>C</b>
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 3370 GR	80	-
Ácido silícico de acordo com o ex. 1.2	-	80
X50-S	12,8	12,8
ZnO	2	2
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1
<b>2.ª Etapa</b>		
Mistura da etapa 1		
<b>3.ª Etapa</b>		
Mistura da etapa 2		
Vulkacit D/C	2,0	2,0
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5
Perkazit TBZTD	0,2	0,2
Enxofre	1,5	1,5

No caso do polímero VSL 5025-1 trata-se de um copolímero SBR polimerizado em solução da Bayer AG com um teor de estireno de 25% em peso e um teor de butadieno de 75% em peso. O copolímero contém 37,5 phr de óleo e apresenta uma viscosidade de Mooney (ML 1+4/100°C) de  $50 \pm 4$ . No caso do polímero Buna CB 24 trata-se de um cis-1,4-polibutadieno (Neodymtyp) da Bayer AG com um teor de cis-1,4 de pelo menos 97% e com uma viscosidade de Mooney de  $44 \pm 5$ . O X50-S é uma mistura 50/50 de Si 69 [bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano] e de negro-de-fumo obtenível na Degussa AG. Como óleo aromático é utilizado Naftolen ZD da Chemetall. No caso do Vulkanox 4020 trata-se de um 6PPD da Bayer AG e o Protektor G 3108 é uma cera de proteção de ozono da HB-Fuller GmbH. O Vulkacit D/C (DPG) e o Vulkacit CZ/EG (CBS) são produtos comercialmente disponíveis na Bayer AG. O Perkazit TBZTD é obtenível na Akzo Chemie GmbH.

As misturas de caucho são produzidas no misturador interno de acordo com a prescrição de mistura da tabela 2.6. Adicionalmente aos métodos para o teste da borracha apresentados na tabela 2.3 foram utilizados os métodos resumidos na tabela 2.7. As misturas são vulcanizadas durante 15 minutos a 165°C. A tabela 2.8 apresenta os resultados do teste técnico da borracha.

**Tabela 2.6**

<b>Etapa 1</b>	
<b>Configurações</b>	
Agregado de mistura Werner & Pfleiderer tipo 1.5 N	
Número de rotações	70 min <sup>-1</sup>
Fricção	1:1.11
Pressão de punção	5,5 bar
Volume oco	1,61

Grau de enchimento	0,73
Temperatura de passagem	70°C
<b>Procedimento de mistura</b>	
0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 a 3 min	1/2 material de enchimento, X50-S
3 a 4 min	1/2 material de enchimento, restantes componentes da etapa 1
4 min	limpar
4 a 5 min	Misturar e extrair
Armazenamento	24 h à temperatura ambiente
<b>Etapa 2</b>	
<b>Configurações</b>	
Agregado de mistura como na etapa 1 até:	
Número de rotações	80 min <sup>-1</sup>
Temperatura de passagem	80°C
Grau de enchimento	0,70
<b>Procedimento de mistura</b>	
0 a 2 min	Plastificar a mistura da etapa 1
2 a 5 min	Manter a temperatura da mistura a 150°C através da variação do número de rotações
5 min	Extrair
Armazenamento	4 h à temperatura ambiente
<b>Etapa 3</b>	
<b>Configurações</b>	
Agregado de mistura como na etapa 1 até:	
Número de rotações	40 min <sup>-1</sup>
Temperatura de passagem	50°C
Grau de enchimento	0,69
<b>Procedimento de mistura</b>	
0 a 2 min	Mistura da etapa 2, componentes da etapa 3
2 min	Extrair e formar pele no laminador misturador de laboratório, (diâmetro de 200 mm, comprimento de 450 mm, temperatura de passagem 50°C)
	Homogeneizar:

Recortar 3* à direita, 3* à esquerda
Virar 5* com espaço entre cilindros estreito (1 mm) e 5* com espaço entre cilindros largo (3,5 mm) e estirar a pele

Tabela 2.7

Teste físico	Norma/Condições
Teste com vulcmetro, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Diferença do momento de rotação Dmax - Dmin [dNm]	
t10% e t90% [min]	
Propriedades visco-elásticas	DIN 53 513, ISO 2856
0 e 60°C, 16 Hz, 50 N de força prévia e 25 N de força de amplitude	
Admissão do valor de medição após 2 min de tempo de teste, responder a um condicionamento de 2 min	
Módulo E* complexo [Mpa]	
Fator de perda tan δ [-]	

Tabela 2.8

Dados de mistura bruta	Referência	C
Dmax-Dmin	18,6	18,5
t10%	1,5	1,5
t90%	6,3	6,1
<b>Dados do vulcanizado</b>		
Valor de tensão 100%	2,8	2,8
Valor de tensão 300%	13,4	14,7
Valor de tensão 300%/100%	4,8	5,3
Dilatação por ruptura	370	330
Dureza Shore-A	66	66
<i>Ball-Rebound</i> 0°C	15,3	15,2
<i>Ball-Rebound</i> 60°C	61,4	61,6
E* (0°C)	23,4	31,8
E* (60°C)	8,8	9,0
tan δ (0°C)	0,360	0,441
tan δ (60°C)	0,129	0,110
Coefficiente de dispersão	95	99

Conforme se pode verificar com base nos dados da tabela 2.8 confirmam-se igualmente as vantagens verificadas no exemplo 2.1 na cinética de vulcanização e num reforço elevado para a mistura C com o ácido silícico de acordo com a presente invenção. Além disso verificam-se vantagens no comportamento de histerése da mistura C. O fator de perda  $\tan \delta$  (0°C) é elevado, o que indica um comportamento de derrapagem molhado melhorado e o  $\tan \delta$  (60°C) é reduzido, o que corresponde a uma redução da resistência ao rolamento. Além disso a qualidade de dispersão dos ácidos silícicos de acordo com a presente invenção é extraordinariamente elevada pelo que são alcançadas vantagens na abrasão das ruas.

Lisboa, 4 de Outubro de 2012

**REIVINDICAÇÕES**

1. Ácido silícico precipitado, **caracterizado pelos** seguintes parâmetros físico-químicos:

Superfície CTAB 100-160 m<sup>2</sup>/g, medida com ASTM 3765 modificado ou NFT 45-007 (Capítulo 5.12.1.3);

Superfície BET 100-190 m<sup>2</sup>/g, de acordo com a norma ISO 5794-1/Anexo D;

Índice DBP 180-300 g/(100 g), medido de acordo com a norma modificada DIN 53601;

Índice de Sears V<sub>2</sub> 15-28 ml/(5 g);

Humidade 4-8 %, medida de acordo com a norma modificada ISO 787-2.

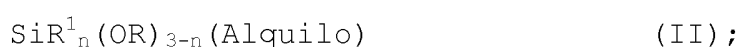
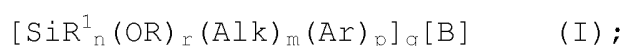
Razão do índice de Sears V<sub>2</sub> para a superfície BET 0,150 até 0,280 ml/(5 m<sup>2</sup>).

2. Ácido silícico precipitado de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a superfície BET ser de 100 a 170 m<sup>2</sup>/g.
3. Ácido silícico precipitado de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** a superfície CTAB ser de 100 a 150 m<sup>2</sup>/g.
4. Ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado por** o índice de Sears V<sub>2</sub> ser de 20 a 28 ml/(5 g).

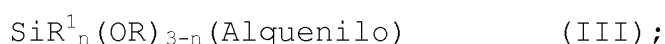
5. Ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado por** o índice de Sears  $V_2$  ser de 22 a 28 ml/(5 g).
6. Ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado por** o índice DBP ser de 200 a 250 g/(100 g).
7. Ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado por** o índice DBP ser de 250 a 280 g/(100 g).
8. Ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado por** a razão BET/CTAB ser de 0,9 a 1,2.
9. Processo para a produção de ácidos silícicos precipitados em que
  - a) inicialmente é carregada uma solução aquosa de um silicato alcalino ou alcalino-terroso e/ou de uma base orgânica e/ou inorgânica com um índice alcalino de 7 a 30;
  - b) a esta carga inicial sob agitação de 55 a 95°C durante 10 a 120 min. são simultaneamente adicionados vidro solúvel e um agente acidificante, de modo que durante a precipitação o índice AZ permanece constante entre 7 e 30;
  - c) é acidificada para um valor de pH de aprox. 2,5 a 6 com um agente acidificante, e;
  - d) é filtrada, lavada e seca.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado por** o índice AZ estar compreendido entre 15 e 25.
11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, **caracterizado por** após a etapa a), serem realizadas as etapas
  - b') suspensão da adição durante 30 a 90 minutos sob manutenção da temperatura, e;
  - b'') subsequentemente, à mesma temperatura, durante 10 a 120, preferencialmente 10 a 60 minutos, a adição simultânea de vidro solúvel e de um agente acidificante, de modo que o índice AZ durante a precipitação permanece constante.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 11, **caracterizado por** durante a etapa b) e/ou b') e/ou b'') ser realizada uma adição de um sal orgânico ou inorgânico.
13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 12, **caracterizado por** para a secagem ser utilizado um secador de corrente, um secador de pulverização, um secador de prateleiras, um secador transportador, um secador tubular rotativo, um secador *flash*, um secador *flash* giratório ou uma torre de aspersão.
14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 13, **caracterizado por** após a secagem ser realizada uma granulação com um compactador de cilindros.

15. Ácidos silícicos precipitados de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 ou produzidos de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 14, **caracterizados por** as respectivas superfícies serem modificadas com organosilanos da fórmula I a III:



ou



em que

B: representa -SCN, -SH, -Cl, -NR<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (quando q = 1) ou -S<sub>w</sub>- (quando q = 2), sendo que B está quimicamente ligado a Alk;

R e R<sup>1</sup>: representam um radical alifático, olefínico, aromático ou ariloaromático com 2-30 átomos de carbono, que opcionalmente pode ser substituído com os seguintes grupos: radical hidróxi, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogénio, ácido sulfónico, éster de ácido sulfónico, tiol, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato, organosilano, sendo que R e R<sup>1</sup> podem ter um significado ou uma substituição igual ou diferente;

n: representa 0,1 ou 2;

Alk: representa um radical hidrocarboneto bivalente não ramificado ou ramificado com 1 a 6 átomos de carbono;

m: representa 0 ou 1;

Ar: representa um radical arilo com 6 a 12 átomos de carbono, preferencialmente 6 átomos de carbono, que pode ser substituído com os seguintes grupos: radical hidróxi, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogênio, ácido sulfônico, éster de ácido sulfônico, tiol, ácido benzoico, éster de ácido benzoico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato, organosilano;

p: representa 0 ou 1, com a condição, de p e n não representarem simultaneamente 0;

q: representa 1 ou 2;

w: representa um número de 2 a 8;

r: representa 1, 2 ou 3, com a condição, de  $r + n + m + p = 4$ ;

Alquilo: representa um radical hidrocarboneto saturado monovalente não ramificado ou ramificado com 1 a 20 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 8 átomos de carbono;

Alquenilo: representa um radical hidrocarboneto insaturado monovalente não ramificado ou ramificado com 2 a 20 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 8 átomos de carbono.

16. Ácidos silícicos precipitados de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 ou produzidos de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 14, **caracterizados por** as respectivas superfícies serem modificadas com compostos silício-orgânicos da composição

$\text{SiR}_{4-n}^2\text{X}_n$  (com  $n = 1, 2, 3, 4$ );

$[\text{SiR}_x^2\text{X}_y\text{O}]_z$  (com  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , com  $x + y = 2$ );

$[\text{SiR}_x^2\text{X}_y\text{N}]_z$  (com  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , com  $x + y = 2$ );

$\text{SiR}_n^2\text{X}_m\text{OSiR}_o^2\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , com  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ );

$\text{SiR}_o^2\text{X}_m\text{NSiR}_n^2\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , com  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ );

e/ou

$\text{SiR}_n^2\text{X}_m [\text{SiR}_x^2\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}_o^2\text{X}_p$  (com  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , com  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ )

em que

$\text{R}^2$ : representa radicais alquilo e/ou arilo substituídos e/ou não substituídos com 1 - 20 átomos de carbono e/ou grupos alcóxi e/ou alquênilo e/ou alquínilo e/ou grupos sulfurosos;

X: representa um radical silanol, amino, tiol, halogénio, alcóxi, alquênilo e/ou hidrogénio.

17. Processo para a produção de ácidos silícicos de acordo com a reivindicação 15 ou 16, **caracterizado por** os ácidos silícicos precipitados serem modificados com organosilanos em misturas de 0,5 a 50 partes, relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado, particularmente 1 a 15 partes, relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado sendo que a reação entre o ácido silícico precipitado e o organosilano é realizada durante a preparação da mistura (*in situ*) ou externamente através da pulverização e subsequente recozimento da

mistura, através da mistura do organosilano e da suspensão de ácido silícico seguidas de secagem e de recozimento.

18. Utilização de ácidos silícicos de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17 em misturas elastoméricas, misturas de caucho vulcanizáveis e/ou outros vulcanizados, tais como pneumáticos, pisos de pneumáticos, revestimentos para cabos, mangueiras, correias de transmissão, correias transportadoras, correias trapezoidais, revestimentos para cilindros, pneumáticos, solas de sapato, vedações e elementos de amortecimento.
19. Utilização de ácidos silícicos de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17 em separadores de bateria, como agentes antibloqueio, como agentes matificantes em tintas e vernizes, como veículos de produtos agrários e de produtos alimentares, em revestimentos, em tintas de impressão, em pós de extintores de incêndio, em materiais sintéticos, na área da impressão não por impacto, em pasta de papel e na área dos cuidados pessoais.
20. Misturas de caucho vulcanizáveis e vulcanizados, que contêm o ácido silícico precipitado de acordo com a reivindicação 1 com os seguintes parâmetros físico-químicos

Superfície CTAB	100-160 m <sup>2</sup> /g
Superfície BET	100-190 m <sup>2</sup> /g
Índice DBP	180-300 g/(100 g)
Índice de Sears V <sub>2</sub>	15-28 ml/(5 g)

Humidade 4-8 %

como material de enchimento.

Lisboa, 4 de Outubro de 2012