

(11) Número de Publicação: **PT 1525158 E**

(51) Classificação Internacional:
C01B 33/193 (2006.01) **C01B 33/18** (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01) **B60C 1/00** (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.07.24	(73) Titular(es): DEGUSSA GMBH BENNIGSENPLATZ 1 40474 DÜSSELDORF DE
(30) Prioridade(s): 2002.08.03 DE 10235561 2003.07.04 DE 10330222	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.04.27	(72) Inventor(es): STEFAN UHRLANDT US ANDRÉ WEHMEIER DE DETLEF LUGINSLAND US STENZEL, OLEG DE
(45) Data e BPI da concessão: 2007.09.12 094/2007	(74) Mandatário: PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ÁCIDO SÍLICICO PRECIPITADO ALTAMENTE DISPERSÍVEL COM ELEVADA SUPERFÍCIE**

(57) Resumo:

RESUMO

"ÁCIDO SILÍCICO PRECIPITADO ALTAMENTE DISPERSÍVEL, COM ELEVADA SUPERFÍCIE"

A presente invenção refere-se a um ácido silícico precipitado, altamente dispersível, que apresenta uma grande superfície, a um processo para a sua preparação e à sua utilização como agente de carga de pneumáticos para veículos utilitários, motociclos e veículos de alta velocidade.

DESCRIÇÃO

"ÁCIDO SILÍCICO PRECIPITADO ALTAMENTE DISPERSÍVEL COM ELEVADA SUPERFÍCIE"

A presente invenção refere-se a um ácido silícico precipitado altamente dispersível, que apresenta uma elevada superfície, a um processo para a sua preparação e à sua utilização como agente de carga de pneumáticos para veículos utilitários, motociclos e veículos de alta velocidade.

A aplicação de ácidos silícicos precipitados em misturas de elastómeros, tais como pneumáticos, é há muito conhecida. São colocadas grandes exigências aos ácidos silícicos que são aplicados em pneumáticos. Devem ser bem e facilmente dispersíveis no caucho, formar uma boa ligação com as cadeias polímeras contidas no caucho ou nos restantes agentes de carga, e apresentar uma resistência à abrasão elevada, semelhante ao negro de fumo. Além da capacidade de dispersão do ácido silícico são, por isso, importantes entre outros, as superfícies específicas (BET ou CTAB) e a capacidade de absorção de óleo (DBP). As propriedades de superfície dos ácidos silícicos decidem de forma determinante a sua possível aplicação, ou seja, determinadas aplicações de um ácido silícico (por exemplo, sistemas de suporte ou agentes de carga para misturas de elastómeros) exigem determinadas características de superfície.

Assim, o documento US 6013234 revela a preparação de ácido silícico precipitado com uma superfície BET e uma superfície

CTAB respectivamente de 100 a 350 m²/g. Este ácido silícico é especialmente adequado à incorporação em misturas de elastômeros, situando-se as proporções BET/CTAB entre 1 e 1,5. No documento EP 0937755 são revelados diferentes ácidos silícicos precipitados que possuem uma superfície BET de aproximadamente 180 a aproximadamente 430 m²/g e uma superfície CTAB de aproximadamente 160 a 340 m²/g. Estes ácidos silícicos são especialmente adequados como material de suporte e apresentam uma relação BET/CTAB de 1,1 a 1,3. O documento EP0647591 revela um ácido silícico precipitado que apresenta uma relação BET/CTAB de 0,8 a 1,1, podendo estas características de superfície adotar valores absolutos de até 350 m²/g. No documento EP 0643015 é apresentado um ácido silícico precipitado que pode ser aplicado como componente abrasivo e/ou espessante em pastas dentífricas, o qual apresenta uma superfície BET de 10 a 130 m²/g e uma superfície CTAB de 10 a 70 m²/g, ou seja, uma relação BET/CTAB de aproximadamente 1 a 5,21.

No documento EP 0901986 são descritos ácidos silícicos especialmente adequados como agente de carga para misturas de elastômeros, aqui em especial pneumáticos de veículos ligeiros de passageiros, com as seguintes propriedades:

superfície BET	120 - 300 m ² /g
superfície CTAB	100 - 300 m ² /g
relação BET/CTAB	0,8 - 1,3
índice de <i>Sears</i> V ₂ (consumo de NaOH 0,1N)	6 - 25 mL/(5 g)
índice DBP	150 - 300 g/(100 g)
coeficiente WK	< 3,4
dimensão das partículas degradadas	< 1,0 μm
dimensão das partículas não degradadas	1,0 - 100 μm.

Em função da finalidade de utilização, são colocadas exigências muito variadas aos pneumáticos para veículos. No caso de uma divisão grosseira entre pneumáticos para veículos ligeiros de passageiros e pneumáticos para veículos pesados há que ter atenção, pelo menos, às seguintes diferenças:

	Exigências para pneumáticos para veículos ligeiros de passageiros (valores indicativos)	Exigências para pneumáticos para veículos pesados (valores indicativos)
Componente principal da faixa de rolamento	Misturas E-SBR e L-SBR / BR	NR, em partezes como lote BR
Capacidade de recauchutagem	não importante	Pelo menos 3 vezes
Quilometragem percorrida	40 000 km na Europa 64 000 km nos EUA	3 x 200 000 km
Velocidade máxima	160 - 240 km /h e superior	100 km / h (máx. 140 km / h)
Pressão de enchimento	2,2 bar	8,5 bar
Capacidade de carga por eixo	1 000 kg	6 300 kg (equipamento de pneumáticos simples)
Desgaste todo-o-terreno	reduzido	elevado
Aquecimento interno acumulado	reduzido	muito importante
Resistência ao rolamento	muito importante	importante
Resistência à tracção	reduzida	importante

Veículos ligeiros de passageiros no sentido da presente invenção são veículos para o transporte de pessoas, essencialmente para uso privado, isto é, não veículos utilitários como, por exemplo, veículos para transporte. Não são incluídos quaisquer veículos normalmente operados a alta velocidade, ainda que de acordo com o seu tipo de fabrico possam ser considerados veículos ligeiros de passageiros. Estes veículos apresentam também exigências aos pneumáticos diferentes das indicadas na Tabela para os pneumáticos de veículos ligeiros de passageiros.

Pneumáticos para motociclos e veículos ligeiros de passageiros de alta velocidade têm também de apresentar elevadas cargas a altas velocidades e um muito bom comportamento em piso seco e molhado (tracção). Uma boa tracção não deve, no entanto, estar associada a uma maior abrasão ou elevada resistência ao rolamento.

As diferentes exigências dos veículos aos pneumáticos têm correspondentes consequências sobre as cargas utilizadas nos pneumáticos. A adição de ácidos silícicos e compostos organossilícicos como sistema de agentes de carga há muito estabelecida para pneumáticos de veículos ligeiros de passageiros conduz a uma menor resistência ao rolamento, a um comportamento de tracção melhorado e a uma menor abrasão. Uma transposição destas propriedades melhoradas para pneumáticos de veículos utilitários como veículos pesados de carga seria desejável, uma vez que a uma resistência ao rolamento diminuída está associado um menor consumo de combustível. No entanto, as diferentes exigências dos veículos citados aos seus pneumáticos

conduzem necessariamente a diferentes exigências em cargas utilizadas.

Verificou-se que os ácidos silícicos utilizados em pneumáticos para veículos ligeiros de passageiros não são adequados à utilização em pneumáticos para veículos pesados de carga, em pneumáticos para motociclos e em pneumáticos de alta velocidade para veículos ligeiros de passageiros, devido ao diferente perfil de exigências. Assim, era objectivo da presente invenção disponibilizar ácidos silícicos precipitados com um perfil de propriedades ajustado especialmente a estes veículos. É sabido pelo especialista que com a utilização de negros de fumo activos como carga para pneumáticos com um aumento da superfície, se consegue uma melhoria do reforço e, deste modo, da resistência à abrasão do pneumático. A utilização de negros de fumo com elevadas superfícies (superfície CTAB $> 130 \text{ m}^2/\text{g}$) é, no entanto, limitada nas misturas com este tipo de cargas devido ao crescente desenvolvimento de calor (comportamento de histerese, descrito e quantificável de acordo com a norma DIN 53535 ou com as referências citadas nesta norma DIN).

Descobriu-se agora que um ácido silícico precipitado que apresenta uma superfície CTAB elevada é especialmente adequado como carga em misturas de elastómeros para pneumáticos de veículos utilitários, pneumáticos de motociclos e pneumáticos para veículos ligeiros de passageiros de alta velocidade.

Objecto da presente invenção são, portanto, ácidos silícicos precipitados com uma superfície BET de $170 - 380 \text{ m}^2/\text{g}$, uma superfície CTAB $\geq 170 \text{ m}^2/\text{g}$, um índice DBP de $305 - 400 \text{ g}/(100 \text{ g})$ e um índice de Sears V_2 de $23 - 35 \text{ mL}/(5 \text{ g})$.

Graças à histerese nitidamente diminuída em caso de utilização de ácido silícico de acordo com a invenção como carga, é assim possível realizar também superfícies que são impossíveis com o negro de fumo devido à maior histerese e, deste modo, conduzir a uma melhoria da resistência à abrasão.

Os ácidos silícicos precipitados de acordo com a invenção podem apresentar uma superfície CTAB máxima de 300 m²/g, em especial uma superfície CTAB de 170 - 220 m²/g ou 245 - 300 m²/g.

Os ácidos silícicos precipitados de acordo com a invenção podem apresentar respectivamente propriedades independentes dentro das seguintes gamas preferenciais:

absorção DBP	335 - 380 g / (100 g), em especial 335 - 360 g / (100 g)
coeficiente WK	$\leq 3,4$, de modo preferido $\leq 3,0$, em especial $\leq 2,5$
índice de Sears V ₂	23 - 35, de modo preferido 26 - 35, em especial 30 - 35 mL / (5 g)
BET	170 - 350 m ² /g, de modo preferido 200 - 300 m ² /g, em especial 200 - 250 m ² /g.

O coeficiente WK é definido como a relação entre a altura do pico das partículas não degradáveis por meio de ultra-som, na ordem de grandeza dos 1,0 - 100 µm, e a altura do pico das partículas degradáveis, na ordem de grandeza de $\leq 1,0$ (ver Figura 1).

O documento EP 1186629 revela ácidos silícicos com elevadas superfícies CTAB que são adequados como cargas para pneumáticos. Indicações sobre o índice de Sears e, deste modo, sobre a

concentração de grupos hidroxí na superfície do ácido silícico, não são possíveis de retirar do documento EP 1186629.

Um outro objecto da presente invenção é um processo para a preparação de um ácido silícico precipitado com

uma superfície BET de	170 - 380 m ² /g
uma superfície CTAB	<u>≥</u> 170 m ² /g
um índice DBP de	305-400 g/(100 g), de um modo preferido 310-350 g/(100 g)
um índice de Sears V ₂ de	23 - 35 mL/(5 g)

em que

- a) se coloca previamente uma solução aquosa de um silicato alcalino ou silicato alcalino-terroso e/ou uma base orgânica e/ou inorgânica com um pH ≥ 9
- b) se doseia nesta solução de partida simultaneamente silicato de sódio e um agente acidificante, de um modo preferido ácido sulfúrico, sob agitação a 55 - 95 °C durante 10-120 minutos, de um modo preferido 10 - 60 minutos,
- c) se interrompe o doseamento durante 30 - 90 minutos mantendo a temperatura e
- d) se doseia ao mesmo tempo silicato de sódio e um agente acidificante, sob agitação à mesma temperatura durante 20 - 120 minutos, de um modo preferido 20 - 80 minutos
- e) se acidifica com um agente acidificante a um valor de pH de aproximadamente 3,5 e
- f) se filtra e seca.

O ácido silícico preparado de acordo com a invenção pode apresentar propriedades dentro das gamas preferenciais referidas.

A solução de partida pode constituir aproximadamente 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ou 90% do volume final do precipitado. Os produtos alcalinos adicionados são seleccionados em especial de entre o grupo dos hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalino-terrosos, carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcalinos e silicatos alcalinos. De um modo preferido são utilizados silicato de sódio ou solução aquosa de hidróxido de sódio. O valor do pH da solução de partida situa-se ≥ 9 , de um modo preferido entre 9,0 e 12, em especial entre 9 e 10,5.

Em opção pode também fazer-se uma adição complementar de sais orgânicos ou inorgânicos durante os passos b) e d). Tal pode ser efectuado em solução ou como sólido, respectivamente de forma contínua ao longo do período de adição de sódio alcalino e do agente acidificante, ou como adição em lotes. É também possível dissolver os sais num ou em ambos os componentes e depois adicionar simultaneamente com estes.

Como sais inorgânicos são utilizados, de um modo preferido, sais alcalinos ou sais alcalino-terrosos. Em especial podem ser utilizadas combinações dos seguintes iões:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_3^{3-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , TiO_3^{2-} , ZrO_3^{2-} , ZrO_4^{4-} , AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_4^{3-} .

Como sais orgânicos são adequados os sais dos ácidos fórmico, acético e propiónico. Como catião podem referir-se os citados iões alcalinos ou alcalino-terrosos. A concentração destes sais na solução de adição pode ser de 0,01 a 5 mol/L. De um modo preferido é utilizado como sal inorgânico Na_2SO_4 . É possível adicionar o agente acidificante nos passos b) e d) de

forma idêntica ou diferente, isto é, com idênticas ou diferentes concentrações e/ou velocidades de adição.

Em analogia, também o silicato de sódio pode ser adicionado à reacção nos passos b) e d) de forma idêntica ou diferente.

Numa forma de realização, os componentes o agente acidificante e silicato de sódio são adicionados nos passos b) e d) de tal modo que as velocidades de adição no passo d) sejam 125-140% das velocidades de adição no passo b), sendo os componentes aplicados em ambos os passos em concentrações respectivamente equimolares. De um modo preferido, os componentes são adicionados com concentração e velocidade de adição idênticas.

Além de silicato de sódio (solução de silicato de sódio) podem também ser utilizados outros silicatos, como silicato de potássio ou silicato de cálcio. Como agentes acidificantes podem ser utilizados, além de ácido sulfúrico, também outros agentes acidificantes como HCl, HNO₃, H₃PO₄ ou CO₂.

A filtração e secagem dos ácidos silícicos de acordo com a invenção são conhecidas do especialista e podem, por exemplo, ser revistas nos documentos citados. O ácido silícico precipitado é seco, de um modo preferido, num secador de fluxo, num secador por pulverização, num secador vertical, num secador de tapete, num secador de tambor rotativo, num secador *flash*, num secador *spin-flash* ou numa torre de injectores. Estas variantes de secagem terminam o funcionamento com um atomizador, um injector de substância única ou um injector de duas substâncias ou um leito fluidizado integrado. Após o passo de secagem, o ácido silícico precipitado de acordo com a invenção

apresenta, de um modo preferido, uma forma de partículas com um diâmetro médio superior a 15 μm , em especial superior a 80 μm , de um modo muito preferido superior a 200 μm . O diâmetro médio das partículas é definido de tal modo que 50% em peso das partículas apresente um diâmetro superior ou inferior.

Após a secagem pode também ser realizada uma granulação com um compactador de laminagem. Aqui, o diâmetro médio das partículas é ≥ 1 mm.

De um modo preferido, o ácido silícico de acordo com a invenção é utilizado em pneumáticos para veículos utilitários, veículos pesados de carga, veículos ligeiros de passageiros de alta velocidade e motociclos.

Como veículos utilitários no sentido da presente invenção compreendem-se todos os veículos a cujos pneumáticos sejam colocadas exigências elevadas relativamente à quilometragem percorrida e desgaste. No que respeita à exigência de uma elevada quilometragem percorrida podem referir-se em especial pneumáticos para autocarros, veículos pesados de carga e/ou veículos de transporte de mercadorias, bem como atrelados. No que respeita à resistência ao desgaste como, por exemplo, a resistência à ruptura das garras, descamação, descolagem do piso podem referir-se pneumáticos para veículos todo-o-terreno, máquinas de construção e agrícolas, retroescavadoras e tractores. São aqui especialmente referidos veículos com um peso por eixo superior a 1 tonelada ou com um peso total admissível superior a 2, 4, 7,5 ou 15 toneladas. Os ácidos silícicos de acordo com a invenção podem ser utilizados, em particular, em pneumáticos de tracção para veículos pesados de carga pesados ou seus atrelados. Tais veículos apresentam frequentemente pesos

por eixo superiores a 5 toneladas ou um diâmetro dos pneumáticos superior a 17".

Pneumáticos para veículos utilitários tais como veículos pesados de carga são divididos por classes de velocidade. Os ácidos silícicos de acordo com a invenção são especialmente indicados para pneumáticos (de veículos pesados de carga) autorizados para velocidades entre 80 e 140 km /h e que apresentam os símbolos F, G, J, K, L, M ou N.

Pneumáticos para veículos de alta velocidade (motociclos ou veículos ligeiros de passageiros) são aqueles que são autorizados para uma velocidade superior a 180 km /h. Trata-se de pneumáticos (para veículos ligeiros de passageiros) com os símbolos S, T, U, H, V, W, Y e ZR.

Um outro objecto da invenção são misturas de elastómeros, misturas de cauchu vulcanizáveis e/ou outros vulcanizados que contêm o ácido silícico de acordo com a invenção, como por exemplo corpos moldados como pneus, faixas de rolamento de pneumáticos, bainhas de cabos, câmaras de ar, correias de transmissão, bandas transportadoras, coberturas de rolos, pneumáticos, solas de sapatos, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

Além disso, os ácidos silícicos de acordo com a invenção podem ser utilizados em todos os campos de aplicação, nos quais são normalmente aplicados ácidos silícicos como, por exemplo, em separadores de baterias, como agente antibloqueante, como agentes de deslustragem em tintas e vernizes, como suportes de produtos agrícolas e produtos alimentares, em revestimentos, em tintas de impressão, em pós extintores de incêndios, em produtos

sintéticos, no campo da impressão sem impacto, em pasta de papel, no campo dos cuidados pessoais e em aplicações especiais.

Por utilização no campo da impressão sem impacto, por exemplo, no processo de jacto de tinta, deve ser entendida a utilização dos ácidos silícicos de acordo com a invenção em

- tintas de impressão para espessamento ou para impedimento de gotejamento e salpicamento,
- papel, como carga, pigmento para acetinação, papel heliográfico, papel térmico, na termosublimação para impedimento da penetração de tintas de impressão, para melhoria da ausência de ruído de fundo da imagem e do contraste, para melhoria da nitidez do ponto e do brilho da cor.
- Por utilização no campo dos cuidados pessoais, deve ser entendida a utilização dos ácidos silícicos de acordo com a invenção como carga ou agente espessante, por exemplo, no campo da farmácia ou dos cuidados do corpo.

Em opção, o ácido silícico de acordo com a invenção pode ser modificado com silanos ou organossilanos das fórmulas I a III



ou



nas quais significam

B: -SCN, -SH, -Cl, NH₂, -OC(O)CHCH₂ -
 OC(O)C(CH₃)CH₂ (se q = 1) ou -S_w- (se q = 2),
 estando B quimicamente ligado a Alk,

R e R ¹ :	um grupo alifático, olefínico, aromático ou arilo-aromático com 2 - 30 átomos de carbono, que opcionalmente pode estar substituído com os seguintes grupos: grupo hidroxilo, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogéneo, ácido sulfónico, sulfonato, tiol, ácido benzóico, benzoato, ácido carboxílico, carboxilato, acrilato, metacrilato, organossilano, podendo R e R ¹ ter um significado ou substituição idêntica ou diferente,
N:	0, 1 ou 2,
Alk:	um grupo hidrocarboneto bivalente, de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 6 átomos de carbono,
m:	0 ou 1,
Ar:	um grupo arilo com 6 a 12 átomos de carbono, de um modo preferido 6 átomos de carbono, que pode estar substituído com os seguintes grupos: grupo hidroxilo, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogéneo, ácido sulfónico, sulfonato, tiol, ácido benzóico, benzoato, ácido carboxílico, carboxilato, organossilano,
P:	0 ou 1, com a condição de que p e n não significam em simultâneo 0,
q:	1 ou 2,
w:	um número de 2 a 8,
r:	1, 2 ou 3, com a condição de $r + n + m + p = 4$,
Alquilo:	um grupo hidrocarboneto monovalente saturado, de cadeia linear ou ramificada,

com 1 a 20 átomos de carbono, de um modo preferido 2 a 8 átomos de carbono,

Alcenilo: um grupo hidrocarboneto monovalente insaturado, de cadeia linear ou ramificada, com 2 a 20 átomos de carbono, de um modo preferido 2 a 8 átomos de carbono.

O ácido silícico de acordo com a invenção pode também ser modificado com compostos organossilícicos orgânicos com a composição $\text{SiR}_{4-n}^2\text{X}_n$ (com $n = 1, 2, 3$), $[\text{SiR}_x^2\text{X}_y\text{O}]_z$ (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 $n + m = 3$, $o + p = 3$), $\text{SiR}_n^2\text{X}_m\text{NSiR}_o^2\text{X}_p$ (com $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, com $n + m = 3$, $o + p = 3$), $\text{SiR}_n^2\text{X}_m[\text{SiR}_x^2\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}_o^2\text{X}_p$ (com $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10000$, com $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$). No caso destes compostos pode tratar-se de compostos silano, silazano e siloxano de cadeia linear, cíclica e ramificada. No caso de R^2 pode tratar-se de grupos alquilo e/ou arilo com 1 - 20 átomos de carbono, os quais podem estar substituídos com grupos funcionais, tais como o grupo hidroxilo, o grupo amino, poliéteres tais como etilenóxido e/ou propilenóxido e grupos halogeneto tais como fluoreto. R^2 pode também conter grupos tais como grupos alcóxilo, alquenilo, alquinilo e arilo, e grupos contendo enxofre. No caso de X, pode tratar-se de grupos reactivos tais como grupos silanol, amino, tiol, halogeneto, alcóxilo, alquenilo e hidreto.

De um modo preferido são utilizados polissiloxanos de cadeia linear com a composição $\text{SiR}_n^2\text{X}_m[\text{SiR}_x^2\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}_o^2\text{X}_p$ (com $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq$

$z \leq 10000$, com $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$), nos quais R^2 representa de preferência metilo.

Com especial preferência são utilizados polisiloxanos de cadeia linear com a composição $SiR_n^2X_m[SiR_x^2X_yO]_zSiR_o^2X_p$ (com $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 1$; $1 \leq z \leq 10000$, com $n + m = 3$; $x + y = 2$; $o + p = 3$), nos quais R^2 é representado de um modo preferido por metilo.

A modificação do ácido silícico precipitado opcionalmente granulado, não granulado, triturado e/ou não triturado com um ou mais dos organossilanos referidos pode ser feita em misturas de 0,5 a 50 partes relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado, em particular 1 a 15 partes relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado, podendo a reacção entre ácido silícico precipitado e organossilano ser realizada durante a preparação da mistura (*in situ*) ou no exterior, através de pulverização e posterior maleabilização da mistura, através de mistura do silano e da suspensão de ácido silícico com posterior secagem e maleabilização (por exemplo, de acordo com os documentos DE 3437473 e DE 19609619) ou de acordo com o processo descrito nos documentos DE 1960919 ou DE-PS 4004781.

Como compostos organossilícicos são adequados, em princípio; todos os silanos bifuncionais que podem realizar, por um lado, uma acoplação com a carga contendo o grupo silanol e, por outro, uma acoplação com o polímero. Quantidades dos compostos organossilícicos normalmente utilizadas são 1 a 10% em peso relativamente à quantidade total de ácido silícico precipitado.

Exemplos destes compostos organossilícicos são:

Bis(3-trietoxissililpropilo)tetrassulfano,
bis(3-trietoxissililpropilo)dissulfano, viniltrimetoxissilano,
viniltriethoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano,
3-mercaptopropiltriethoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano,
3-aminopropiltriethoxissilano. Outros compostos organossilícicos
são descritos nos documentos WO 99/09036, DE 10163945,
DE 10223658.

Numa forma de realização preferida da invenção pode ser
utilizado o bis(3-trietoxissililpropilo)tetrassulfano como
silano.

O ácido silícico de acordo com a invenção pode ser
misturado em misturas de elastômeros, pneumáticos ou misturas de
cauchu vulcanizáveis como carga de reforço em quantidades de 5 a
200 partes, em relação a 100 partes de caucho, como pó, produto
esférico ou granulado, tanto com modificação com silano como
também sem modificação com silano. No sentido da presente
invenção, as misturas de caucho e de elastômeros devem ser
consideradas equivalentes.

Além de misturas que contêm como cargas exclusivamente os
ácidos silícicos de acordo com a invenção, com os referidos
organossilanos, as misturas de elastômeros ou de caucho podem
conter adicionalmente uma ou mais cargas mais ou menos
reforçadoras.

Como outras cargas podem ser utilizados os seguintes
materiais:

- Negros de fumo: os negros de fumo a serem utilizados neste caso são preparados de acordo com os processos de negro de fumo de chama, negro de fumo de fornalha ou negro de fumo de gás e possuem superfícies BET de 20 a 200 m²/g, como, por exemplo, negros de fumo SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF ou GPF. Os negros de fumo podem eventualmente conter também heteroátomos, como por exemplo silício.
- Ácidos silícicos pirogénicos de alta dispersão, preparados por exemplo através de hidrólise com chama de halogenetos de silício. Os ácidos silícicos podem apresentar-se eventualmente também como óxidos mistos com outros óxidos metálicos, como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn e titânio.
- Outros ácidos silícicos comerciais
- Silicatos sintéticos, tais como silicato de alumínio, silicatos alcalino-terrosos como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com superfícies BET de 20 a 400 m² / g e diâmetros das partículas primárias de 10 a 400 nm.
- Óxidos e hidróxidos de alumínio sintéticos e naturais.
- Silicatos naturais, tais como caulino e outros compostos de dióxido de silício naturais.
- Fibras de vidro e produtos de fibra de vidro (esteiras, cordas) ou microesferas de vidro.
- Amido ou tipos de amido modificados.
- Cargas naturais, como por exemplo argilas e giz silícico.

Tal como no doseamento dos organossilanos, a proporção de corte regula-se também aqui, pelo quadro de propriedades da mistura de borracha já pronta que se pretende obter. É concebível uma proporção de 5 - 95 % entre os ácidos silícicos de acordo com a invenção e os outras cargas acima referidos

(também sob a forma de mistura) e também realizada neste contexto.

Numa forma de realização especialmente preferida podem ser utilizadas para a preparação das misturas 10 a 150 partes em peso de ácidos silícicos, total ou parcialmente constituídos pelo ácido silícico de acordo com a invenção, eventualmente em conjunto com 0 a 100 partes em peso de negro de fumo, bem como 1 a 10 partes em peso de um composto organossilícico, respectivamente em relação a 100 partes em peso de caucho.

Além dos ácidos silícicos de acordo com a invenção, dos organossilanos e outras cargas, os elastómeros constituem um outro componente importante da mistura de caucho. Devem referir-se aqui elastómeros, naturais e sintéticos, diluídos ou não com óleo, sob a forma de polímero único ou em mistura (*blend*) com outros cauchos como, por exemplo, cauchos naturais, polibutadieno (BR), poli-isopreno (IR), copolimerizados de estireno / butadieno com teores de estireno de 1 a 60, de um modo preferido 2 a 50% em peso (SBR), preparados em especial pelo processo de polimerização em solução, cauchos butílicos, copolimerizados de isobutileno/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilnitrilo com teores de acrilnitrilo de 5 a 60, de um modo preferido 10 a 50% em peso (NBR), caucho NBR parcial ou totalmente hidrogenado (HNBR), copolimerizados de etileno/propileno/dieno (EPDM), bem como misturas destes cauchos.

Além disso, podem considerar-se para misturas de caucho com os referidos cauchos, os seguintes cauchos adicionais: cauchos carboxílicos, cauchos epóxidos, transpolipentenamero, cauchos butílicos halogenados, cauchos de 2-clorobutadieno, copolímeros

de etilenovinilacetato, copolímeros de etilenopropileno, eventualmente também derivados químicos do caucho natural, bem como cauchos naturais modificados.

Cauchos de síntese preferidos são, por exemplo, descritos em W. Hofmann "*Kautschuktechnologie*", Genter Verlag, Stuttgart 1980.

Para a preparação dos pneumáticos de acordo com a invenção têm interesse, em especial, cauchos L-SBR (SBR de solução) polimerizados aniônicos com uma temperatura de transição vítrea acima dos $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, bem como as suas misturas com cauchos diénicos.

Os ácidos silícicos de acordo com a invenção, como ou sem silano, podem ter utilização em todas as aplicações de borracha, como por exemplo, corpos moldados, pneumáticos, faixas de rolamento de pneumáticos, cintas transportadoras, bandas transportadoras, vedações, correias de transmissão, câmaras de ar, solas de sapatos, bainhas de cabos, coberturas de rolos, elementos de amortecimento, etc.

A incorporação deste ácido silícico e a preparação das misturas contendo este ácido silícico faz-se da forma usual na indústria da borracha, num misturador interno ou misturador de cilindros, de um modo preferido a $80 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A forma de administração ou utilização dos ácidos silícicos pode ser tanto como pó, produto esférico ou granulado. Também aqui os ácidos silícicos de acordo com a invenção não se distinguem das cargas claras conhecidas.

Os vulcanizados de caucho de acordo com a invenção podem conter outros meios auxiliares do caucho nas dosagens habituais, tais como aceleradores de reacção, agentes de protecção contra o envelhecimento, estabilizadores de calor, agentes protectores contra a luz, agentes protectores contra o ozono, meios auxiliares de incorporação, amaciadores, agentes adesivos, propelentes, corantes, pigmentos, ceras, diluentes, ácidos orgânicos, retardantes, óxidos metálicos bem como activadores, tais como trietanolamina, polietilenoglicol, hexanotriol. Estes compostos são conhecidos na indústria do caucho.

Os meios auxiliares do caucho podem ser utilizados em quantidades conhecidas, que se regem, entre outros, pela finalidade de utilização. Quantidades usuais são, por exemplo, quantidades de 0,1 a 50% em peso relativamente ao caucho. Como agentes reticuladores podem ser utilizados enxofre ou substâncias libertadoras de enxofre. As misturas de caucho de acordo com a invenção podem conter, ainda, aceleradores de vulcanização. Exemplos de aceleradores principais adequados são mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, tiuramas, ditiocarbamatos em quantidades de 0,5 a 3% em peso. Exemplos de co-aceleradores são guanidienos, tioureias e tiocarbonatos em quantidades de 0,5 a 5% em peso. O enxofre pode ser utilizados normalmente em quantidades de 0,1 a 10% em peso, de um modo preferido 1 a 3% em peso, em relação ao caucho.

Os ácidos sílícicos de acordo com a invenção podem ser aplicados em cauchos que podem ser reticulados com aceleradores e/ou enxofre, mas também com peróxidos.

A vulcanização das misturas de cauchos de acordo com a invenção pode ser efectuada a temperaturas de 100 a 200 °C, de

um modo preferido 130 a 180 °C, eventualmente sob pressão de 10 a 200 bar. A mistura dos cauchos com a carga, eventualmente com meios auxiliares do caucho e o composto organossilícico, pode ser realizada em conhecidos agregados de mistura tais como cilindros compactadores, misturadores internos e extrusores de mistura.

Os ácidos silícicos altamente dispersíveis e com elevada superfície de acordo com a invenção têm a vantagem de conferirem aos vulcanizados de caucho uma resistência aumentada ao desgaste graças à maior superfície CTAB. Além disso, o manuseamento a seco é melhorado graças à maior rigidez dinâmica a 0 °C e 60 °C, e a resistência à rodagem, indicada pelo reduzido valor $\tan \delta$ (60 °C) diminuída. Em analogia com os negros de carbono, em caso de utilização destes ácidos silícicos altamente dispersíveis e com grande superfície de acordo com a invenção consegue-se um comportamento *Cut & Chip* ou de *chuncking* (definição e mais explicações, ver "New insights into the tear mechanism" e referências aí constantes, apresentado na *Tire Tech 2003*, em Hamburgo, pelo Dr. W. Niedermeier).

A mistura de caucho de acordo com a invenção é principalmente adequada para a preparação de faixas de rolamento de pneumáticos com reduzida resistência ao rolamento melhorada, segurança na derrapagem em piso molhado melhorada, propriedades em seco melhoradas e uma boa resistência ao desgaste, relativamente a uma idêntica mistura de caucho com os ácidos silícicos até agora conhecidos. Estas misturas para faixas de rolamento são especialmente adequadas para pneumáticos de veículos ligeiros de passageiros de alta velocidade e de motocicletas, mas também para pneumáticos de veículos utilitários com resistência ao rolamento diminuída associada a uma boa

resistência ao desgaste e comportamento *Cut & Chip* e de *chuncking* melhorado.

Além disso, sem a adição de compostos organossilícicos, os ácidos silícicos de acordo com a invenção em mistura com um negro de fumo típico para faixas de rodagem são também adequados para a melhoria do comportamento *Cut & Chip* de pneumáticos para máquinas de construção, agrícolas e retroescavadoras.

Para a obtenção de um bom quadro de valores numa mistura de polímeros, a dispersão do ácido silícico precipitado na matriz, o polímero, é de importância decisiva. Isto pode ser avaliado através do coeficiente WK.

A Figura 1 é uma representação esquemática dos valores necessários para o cálculo do coeficiente WK.

As curvas revelam na região em torno de 1,0 - 100 μm um primeiro máximo na distribuição da dimensão das partículas e na região < 1,0 μm um outro máximo. O pico na região 1,0 - 100 μm indica a parte de partículas de ácido silícico não trituradas após o tratamento com ultra-sons. Estas partículas relativamente grosseiras dispersam mal nas misturas de caucho. O segundo pico com as dimensões de partículas nitidamente menores (< 1,0 μm) indica aquela parte de partículas do ácido silícico que foi triturada durante o tratamento com ultra-sons. Estas partículas muito pequenas dispersam de forma excelente em misturas de caucho.

O coeficiente WK é, pois, a relação entre a altura do pico das partículas não degradáveis (B), cujo máximo se situa na gama

dos 1.0 - 100 μm (B'), e a altura do pico das partículas degradadas (A), cujo máximo se situa na gama $\leq 1,0$ (A').

O coeficiente WK é, portanto, uma medida para a "capacidade de degradação" (= capacidade de dispersão) do ácido silícico precipitado. É válido que um ácido silícico é mais facilmente dispersível quanto menor for o coeficiente WK, isto é, quanto mais partículas forem degradadas aquando da incorporação no caucho.

Os ácidos silícicos de acordo com a invenção apresentam coeficientes WK $\leq 3,4$, de um modo preferido $\leq 3,0$, de um modo muito preferido $\leq 2,5$. Os ácidos silícicos precipitados conhecidos possuem outros coeficientes WK e outros máximos nas distribuições da dimensão das partículas, medidos com o *Coulter LS 230* e são, portanto, mais dificilmente dispersíveis.

Os dados físico-químicos dos ácidos silícicos precipitados de acordo com a invenção são determinados com os seguintes métodos:

Determinação da humidade de ácidos silícicos

Segundo este método são determinados, em analogia com a norma ISO 787-2, os componentes voláteis (em seguida chamados humidade para efeitos de simplificação) de ácido silícico, após 2 horas de secagem a 105 °C. Esta perda por secagem é constituída, em geral, essencialmente por humidade.

Realização

Num copo de pesagem seco, com tampa esmerilada (diâmetro 8 cm, altura 3 cm) são pesados 10 g do ácido silícico pulverizado, esférico ou granular, com uma precisão de 0,1 mg (peso de entrada E). A amostra é seca, destapada, destapada durante 2 h a 105 ± 2 °C, numa estufa. Em seguida, o copo de pesagem é fechado e arrefecido à temperatura ambiente num armário exsiccador com sílica gel como agente de secagem. O peso de saída A é determinado por gravimetria.

Determina-se a humidade em %, de acordo com $((E \text{ em g} - A \text{ em g}) * 100 \text{ \%}) / (E \text{ em g})$.

Determinação do índice de Sears modificado de ácidos silícicos

Através da titulação de ácido silícico com solução de hidróxido de potássio na região de pH 6 a pH 9, é possível determinar o índice de Sears modificado (em seguida designado índice de Sears V_2) como medida para o número de grupos hidroxilo livres.

O método de determinação baseia-se nas seguintes reacções químicas, nas quais "Si"-OH pretende representar um grupo silanol do ácido silícico:



Realização

10,00 g de um ácido silícico pulverizado, esférico ou granular com $5 \pm 1\%$ de humidade são triturados durante 60 segundos num moinho universal IKA M20 (550 W; 20 000 rpm). Eventualmente, o teor de humidade da substância de partida tem de ser acertado através de secagem a 105 °C na estufa ou através de humedificação uniforme e a trituração tem de ser repetida. 2,50 g do ácido silícico assim tratado são pesados à temperatura ambiente num balão de titulação de 250 mL e misturados com 60,0 mL de metanol p.A.. Após humedificação completa da amostra, são adicionados 40,0 mL de água desionizada e dispersa-se com um agitador Ultra Turrax T 25 (pá de agitação KV-18G, 18 mm de diâmetro) durante 30 segundos, a uma velocidade de rotação de 18 000 rpm. As partículas de amostra agarradas ao agitador e ao bordo do recipiente são lavadas com 100 mL de água desionizada para a suspensão e temperadas a 25 °C num banho-maria termostatizado.

O medidor de pH (firma Knick, tipo: 766 pH-Meter Calimatic com sensor de temperatura) e o eléctrodo de pH (vareta graduada da firma Schott, tipo N7680) são calibrados à temperatura ambiente utilizando soluções tampão (pH 7,00 e 9,00). Com o medidor de pH é medido em primeiro lugar, a 25 °C, o pH de partida da suspensão, depois, consoante o resultado, o valor do pH é ajustado a 6,00 com solução de hidróxido de potássio (0,1 mol/L) ou solução de ácido clorídrico (0,1 mol/L). O consumo de solução de KOH ou HCl em mL até pH 6,00 corresponde a V_1' .

Depois são adicionados 20,0 mL de solução de cloreto de sódio (250,00 g de NaCl p.A. completados a 1 L com água

desionizada). Continua-se a titulação com KOH 0,1 mol/L até ao valor de pH de 9,00. O consumo de solução de KOH em mL até pH 9,00 corresponde a V_2' .

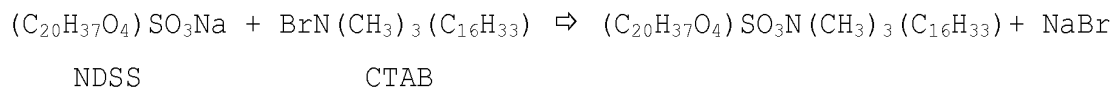
Em seguida, os volumes V_1' e V_2' são primeiramente normalizados para o peso teórico de 1 g e multiplicados por 5, donde resultam V_1 e o índice de Sears V_2 nas unidades ml/(5 g).

Determinação da superfície BET

A superfície de azoto específica (em seguida designada superfície BET) do ácido silícico pulverizado, esférico ou granular é determinada de acordo com a norma ISO 5794-1/Anexo D, com um equipamento *AREA-meter* (firma Ströhlein, JUWE).

Determinação da superfície CTAB

O método baseia-se na adsorção de CTAB (brometo de N-hexadecilo-N,N,N-trimetilamónio) sobre a superfície "exterior" do ácido silícico, que também é designada como "superfície eficaz para caucho", em analogia com as normas ASTM 3765 ou NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3). A adsorção de CTAB faz-se em solução aquosa, sob agitação e tratamento com ultra-sons. O excesso de CTAB não adsorvido é determinado através de titulação reversa com NDSS (solução de succinato de dioctilo sódico, solução "OT aerossol") com um titroprocessador, sendo o fim dado pelo máximo da turvação da solução e determinado com um equipamento *Phototrode*. A temperatura durante todas as operações realizadas é de 23-25 °C, por forma a evitar a cristalização do CTAB. A titulação reversa baseia-se na seguinte equação de reacção:



Instrumentos

Titroprocessador METTLER Toledo tipo DL 55 e
titroprocessador METTLER Toledo tipo DL 70, respectivamente
equipados com eléctrodo de pH, marca Mettler, tipo DG 111 e
Phototrode, marca Mettler, tipo DP 550

Copo de titulação de 100 mL, em polipropileno

Recipiente de vidro para titulação de 150 mL, com tampa

Recipiente para filtração sob pressão, conteúdo 100 mL

Filtro de membrana de nitrato de celulose, dimensão dos poros
0,1 µm, 47 mm Ø, por exemplo Whatman (Nº de encomenda 7181-004).

Reagentes

As soluções de CTAB (0,015 mol/L em água desionizada) e
NDSS (0,00423 mol/L em água desionizada) são adquiridas prontas
a usar (firma Kraft, Duisburg: Nº de encomenda 6056.4700 solução
CTAB 0,015 mol/L; Nº de encomenda 6057.4700 solução NDSS 0,00423
mol/L), armazenadas a 25 °C e consumidas no prazo de um mês.

Realização

Titulação em branco

O consumo de solução NDSS para a titulação de 5 mL de solução CTAB deve ser testado 1 vez por dia em cada série de medição. Para isso, o *Photorode* é ajustado a 1000 ± 20 mV (correspondente a uma transparência de 100%) antes do início da titulação.

Num copo de titulação são pipetados exactamente 5,00 mL de solução CTAB juntam-se 50,0 mL de água desionizada. A titulação com solução NDSS faz-se sob agitação, de acordo com o método de medição conhecido do especialista, com o titroprocessador DL 55 até à turvação máxima da solução. Determina-se o consumo V_I de solução NDSS em mL. Cada titulação deve ser realizada em triplicado.

Adsorção

10,0 g do ácido silícico pulverizado, esférico ou granular com um teor de humidade de $5 \pm 2\%$ (o teor de humidade é, eventualmente, ajustado através de secagem a 105 °C na estufa ou de humedificação uniforme) são triturados com um moinho (firma Krups, modelo KM 75, artigo N° 2030-70) durante 30 segundos. São transferidos exactamente 500,0 mg da amostra triturada para um recipiente de titulação de 150 mL com agitador magnético, e são doseados exactamente 100,0 mL de solução CTAB. O recipiente de titulação é fechado com uma tampa e agitado durante 15 minutos com um agitador magnético. Os ácidos silícicos hidrófobos são agitados com um agitador Ultra Turrax T 25 (pá de agitação KV-

18G, 18 mm de diâmetro) a uma velocidade de rotação de 18 000 rpm, no máximo durante 1 minuto, até humidificação completa. O recipiente de titulação é enroscado ao titroprocessador DL 70 e o pH da suspensão é acertado a um valor de $9 \pm 0,05$ com KOH (0,1 mol/L). Segue-se uma sonificação de 4 minutos da suspensão no recipiente de titulação, num banho ultra-sónico (firma Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz) a 25 °C. Em seguida, realiza-se uma filtração sob pressão expedita, através de um filtro de membrana, mediante uma pressão de azoto de 1,2 bar. A primeira parte de 5 mL é rejeitada.

Titulação

5,00 mL do restante filtrado são pipetados para um copo de titulação de 100 mL e completados a 50,00 mL com água desionizada. O copo de titulação é enroscado ao titroprocessador DL 55 e procede-se, sob agitação, à titulação com solução NDSS até turvação máxima. Determina-se o consumo V_{II} de solução de NDSS em mL. Cada turvação deve ser realizada em triplicado.

Cálculo

Com auxílio dos valores medidos

V_I = Consumo de solução NDSS em mL na titulação da amostra em branco

V_{II} = Consumo de solução NDSS em mL utilizando o filtrado resulta:

V_I/V_{II} = Quantidade de substância CTAB da amostra em branco/quantidade de substância CTAB ainda existente na amostra do filtrado.

Daqui resulta para a quantidade de substância N adsorvida a CTAB em g:

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

Uma vez que dos 100 mL de filtrado apenas foram titulados 5 mL, que foram utilizados 0,5 g de ácido silícico com uma humidade definida e que o espaço necessário para 1 g de CTAB é de $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$, resulta daqui:

Superfície CTAB (não corrigida à humidade) em m^2/g = $(N * 20 * 578,435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0,5 \text{ g})$ e

Superfície CTAB (não corrigida à humidade) em m^2/g = $((V_I - V_{II}) * 636,2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_I$.

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

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

Determinação da absorção de DBP

A absorção de DBP (índice DBP), que é uma medida para a capacidade de absorção do ácido silícico precipitado, é determinada do seguinte modo, em analogia com a norma DIN 53601:

Realização

12,50 g de ácido silícico pulverizado ou esférico com um teor de humidade de 0 - 10% (o teor de humidade é, eventualmente, ajustado através de secagem a 105 °C na estufa)

são colocados na câmara de amassar (artigo N° 279061) do "Absorptometer E" da firma Brabender. No caso de granulados, é utilizada a fracção tamisada (tamis de aço inoxidável da firma Retsch) de 3,15 a 1 mm (através de pressão suave dos granulados através do tamis com uma dimensão dos poros de 3,15 mm, com uma espátula plástica). Sob mistura constante (velocidade de rotação das pás de amassar de 125 rpm) adiciona-se dibutilftalato gota a gota à mistura, à temperatura ambiente, através do "Dosimaten T 90/50" da firma Brabender, com uma velocidade de 4 mL / min. A incorporação faz-se apenas com reduzido esforço e é monitorizada por meio do mostrador digital. Perto do final da determinação, a mistura torna-se pastosa, o que é indicado através de um súbito aumento do requisito de esforço. Com a indicação de 600 dígitos (momento de torção de 0,6 Nm), tanto o amassador como o doseamento de DBP são desligados através de um contacto eléctrico. O motor sincronizado para a adição de DBP está acoplado a um contador digital, pelo que o consumo de DBP pode ser lido em mL.

Avaliação

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

Absorção de DBP em g/(100 g) = ((consumo de DBP em mL) * densidade do DBP em g/mL) * 100)/(12,5 g).

A absorção de DBP é definida para o ácido silícico seco, anidro. Em caso de utilização de ácidos silícicos precipitados húmidos, o valor deve ser corrigido com base na seguinte tabela

de correcção. O valor de correcção correspondente ao teor de água é somado ao valor de DBP determinado experimentalmente; por exemplo, um teor de água de 5,8% significaria um acréscimo de 33 g/(100 g) para a absorção de DBP.

Tabela de correcção da absorção de dibutilftalato - anidro -

% Água	% 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 coeficiente WK: Distribuição da dimensão dos agregados através de difracção de laser

Preparação da amostra

No caso de o ácido silícico a medir se tratar de granulados, são colocados 5 g do ácido silícico granular num copo de vidro e os grânulos grosseiros são esmagados com um pistilo, mas não triturados. Num tubo de vidro para centrifugação de 30 mL, com fundo cónico (altura 7 cm, Ø 3 cm,

profundidade do cone convexo 1 cm) são pesados 1,00 g do ácido silícico pulverizado ou esférico esmagado, com um teor de humidade de $5 \pm 1\%$ (o teor de humidade é, eventualmente, ajustado através de secagem a 105 °C na estufa ou de humedificação uniforme), cuja preparação data, no máximo, de 10 dias antes, e adicionados 20,0 mL de solução de dispersão (ácidos silícicos hidrófilos: 20,0 g de hexametáfosfato de sódio (firma Baker) completados a 1000 mL com água desionizada; ácidos silícicos hidrófobos: 200,0 mL de etanol p.A. com 2,0 mL de solução de amoníaco a 25% e 0,50 g de Triton X-100 (firma Merck), completados a 1000 mL com água desionizada). Em seguida, o tubo de centrifugação é colocado num recipiente de refrigeração em vidro, de parede dupla (capacidade 80 mL, altura 9 cm, Ø 3,4 cm), com ligações para a água de arrefecimento para água da torneira (20 °C) e a amostra é tratada durante 270 segundos com uma vareta ultra-sónica (firma Bandelin, tipo UW 2200 com ponta DH 13 G e prato de diamante Ø 13 mm). Para isso, ajusta-se na componente eléctrica (*Sonopuls*, firma Bandelin, tipo HD 2200) da vareta ultra-sónica 50% de potência e 80% de impulsos (corresponde a 0,8 segundos de potência e 0,2 segundos de pausa). Através do arrefecimento com água é garantido um aquecimento da suspensão de, no máximo, 8 °C. A suspensão é agitada com um agitador magnético para evitar uma eventual sedimentação, até se proceder à adição da amostra no módulo para líquidos do aparelho de difracção de laser ao longo de 15 minutos.

Realização

Antes do início da medição deixa-se o aparelho de difracção de laser LS 230 (firma Coulter) e o módulo para líquidos (LS

Variable Speed Fluid Module Plus com dedo ultra-sónico integrado CV 181, firma Coulter) trabalhar durante 2 horas para aquecer e lava-se o módulo (opção de menú "Comando/lavagem" durante 10 minutos. Na opção de comando do software do aparelho selecciona-se através do ponto do menú "Medições", a janela de dados "Calcular opc. modelo" e definem-se do seguinte modo os índices de refração numa base de dados .rfd: índice de refração do líquido I.R. real = 1,332; índice de refração real do material = 1,46; imaginário = 0,1. Na janela de dados "Ciclo de medição" ajusta-se a potência da velocidade de bombagem a 26% e a potência de ultra-sons do dedo ultra-sónico integrado CV 181 a 3. Os pontos ultra-som "durante a adição da amostra", "antes de cada medição 10 segundos" e "durante a medição" devem ser activados. Além disso, seleccionam-se nesta janela de dados os seguintes pontos: medição *offset*, ajuste, medição do fundo, introduzir concentração de medição, introduzir informação da amostra, introduzir informação da medição, iniciar 2 medições, lavagem automática, com dados PIDS.

Depois de terminada a medição de calibração com um *LS Size Control G15 Standard* (firma Coulter) e a medição do fundo, procede-se à adição da amostra. Adiciona-se ácido silícico suspenso durante tanto tempo até se atingir uma absorção da luz de 45 - 55% e o aparelho indicar "OK".

A medição faz-se à temperatura ambiente com o modelo de avaliação da base de dados .rfd acima definida. De cada amostra de ácido silícico são realizadas três medições duplas de, respectivamente, 60 segundos, com um tempo de espera de 0 segundos.

A partir da curva de dados brutos, o software calcula a distribuição da dimensão das partículas com base na distribuição do volume tendo em consideração a teoria de Mie e o modelo óptico de Fraunhofer. Tipicamente obtém-se uma curva de distribuição bimodal, com um modo A entre 0 - 1 μm (máximo a aproximadamente 0,2 μm) e um modo B entre 1 - 100 μm (máximo a aproximadamente 5 μm). De acordo com a Figura 1, é possível calcular a partir daí o coeficiente WK, o qual é indicado como média de seis medições individuais.

Determinação do pH

O processo em analogia com a norma DIN EN ISO 787-9 destina-se à determinação do valor do pH de uma suspensão aquosa de ácidos silícicos a 20 °C. Para isso é preparada uma suspensão aquosa da amostra a estudar. Após breve agitação da suspensão, o valor do seu pH é determinado por meio de um medidor de pH previamente calibrado.

Realização

Antes da realização da medição do pH, o medidor de pH (firma Knick, tipo 766 *pH-Meter Calimatic* com sensor de temperatura) e o eléctrodo de pH (vareta graduada da firma Schott, tipo N7680) são calibrados diariamente a 20 °C, utilizando as soluções tampão. A função de calibração deve ser seleccionada de modo que as duas soluções tampão utilizadas incluam o valor de pH esperado para a 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 são primeiramente

triturados 20,0 g de ácido silícico por meio de um moinho (firma Krups, modelo KM 75, artigo nº 2030-70), durante 20 segundos.

São pesados 5,00 g de ácido silícico pulverizado ou esférico com um teor de humidade de $5 \pm 1\%$ (o teor de humidade é, eventualmente, ajustado através de secagem a 105 °C na estufa ou de humedificação uniforme, antes da eventual trituração) num frasco de vidro de boca larga previamente tarado, numa balança de precisão, com uma precisão de 0,01 g. São adicionados à amostra 95,0 mL de água desionizada. Em seguida, a suspensão é agitada no recipiente fechado durante 5 minutos à temperatura ambiente, por meio de uma máquina de agitação (firma Gerhardt, modelo LS10, 5 W, nível 7). A medição do valor do pH faz-se directamente a seguir à agitação. Para isso, o eléctrodo é lavado primeiro com água desionizada, depois com uma parte da suspensão e em seguida mergulhado na suspensão. Depois da adição de um íman na suspensão, realiza-se a medição do pH a uma velocidade de agitação constante, com ligeira formação de remoinho da suspensão. Quando o medidor de pH mostra um valor constante, lê-se o valor do pH no mostrador.

Em caso de utilização de ácido silícico hidrófobo, a realização faz-se de modo análogo, porém são neste caso pesados 5,00 g da amostra eventualmente triturada, com um teor de humidade de $5 \pm 1\%$, num frasco de vidro de boca larga previamente tarado, numa balança de precisão, com uma precisão de 0,01 g. São adicionados 50,0 mL de metanol p.A. e 50,0 mL de água desionizada e, em seguida, a suspensão é agitada no recipiente fechado durante 5 minutos à temperatura ambiente, por meio de uma máquina de agitação (firma Gerhardt, modelo LS10, 5 W, nível 7). A medição do valor de pH faz-se igualmente sob agitação, porém passados exactamente 5 minutos.

Determinação do teor de substâncias sólidas no resíduo de filtração

Através deste método é determinado o teor de substâncias sólidas no resíduo de filtração, por meio de eliminação dos componentes voláteis a 105 °C.

Realização

Numa taça de porcelana seca, tarada (diâmetro 20 cm) são pesados 100,00 g do resíduo de filtração (peso de entrada E). O resíduo de filtração é, eventualmente, triturado com uma espátula, para obter pedaços soltos com um máximo de 1 cm³. A amostra é seca a 105 ± 2 °C numa estufa, até peso constante. Em seguida, a amostra é arrefecida à temperatura ambiente num armário exsiccador com sílica gel como agente de secagem. O peso de saída A é determinado por gravimetria.

Determina-se o teor de substâncias sólidas em %, de acordo com $100\% - ((E \text{ em g} - A \text{ em g}) * 100\%) / (E \text{ em g})$.

Determinação da condutividade eléctrica

A determinação da condutividade eléctrica (LF) de ácidos silícicos é realizada em suspensão aquosa.

Realização

Em caso de utilização de granulados são, em primeiro lugar triturados 20,0 g de ácido silícico por meio de um moinho (firma Krups, modelo KM 75, artigo n° 2030-70), durante 20 segundos. 4,00 g de ácido silícico pulverizado ou esférico com um teor de humidade de $5 \pm 1\%$ (o teor de humidade é, eventualmente, ajustado através de secagem a 105 °C na estufa ou de humedificação uniforme, antes da eventual trituração) são suspensos em 50,0 mL de água desionizada e aquecidos durante 1 minuto a 100 °C. A amostra arrefecida a 20 °C é completada a exactamente 100,0 mL e homogeneizada através de agitação.

A célula de medição do aparelho de medição da condutividade LF 530 (firma WTW) é lavada com uma pequena quantidade de amostra, antes de a célula de medição LTA01 ser mergulhada na suspensão. O valor indicado no mostrador corresponde à condutividade a 20 °C, uma vez que o sensor de temperatura externo TFK 530 realiza uma compensação automática da temperatura. Este coeficiente de temperatura, bem como a constante da célula k, devem ser verificados antes de cada série de medições.

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

Os exemplos seguintes destinam-se a melhor ilustrar a invenção, sem limitar o seu alcance.

Exemplo 1

Num reactor em aço inoxidável com sistema de agitação de hélices e aquecimento de manta dupla, são colocados previamente 43,8 L de água, bem como 0,01 kg de silicato de sódio (densidade 1,348 kg/L), 27,1% de SiO_2 , 8,00% de Na_2O).

Em seguida, são adicionados a 63 °C ao longo de 22 minutos, sob forte agitação, 14,21 L/h de silicato de sódio e aproximadamente 3,24 L/h de ácido sulfúrico (densidade 1,40 kg/L, 50,6% de H_2SO_4). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada de modo que impere no meio de reacção um valor de pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente). Interrompe-se a adição das substâncias brutas durante 60 minutos, mantém-se a temperatura indicada e adiciona-se depois ao longo de mais 45 minutos 14,21 L/h de silicato de sódio e aproximadamente 3,24 L/h de ácido sulfúrico. Esta dosagem de ácido sulfúrico é novamente regulada de modo que impere no meio de reacção um valor de pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente). A adição de silicato de sódio é interrompida e continua a adicionar-se ácido sulfúrico até se atingir um pH de 3,3 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada como habitualmente e lavada com água. O resíduo de filtração com um teor de substância sólida de 18% é diluído com ácido sulfúrico aquoso e com um agregado de corte. A pasta de ácido silício com um teor de substância sólida de 16% é depois seca por pulverização.

O produto em pó obtido apresenta uma superfície BET de 215 m^2/g , uma superfície CTAB de 188 m^2/g , uma absorção de DBP de 306 g/(100 g), um índice de Sears V_2 de 23,1 mL/(5 g) e uma condutividade de 590 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Exemplo 2

Num reactor em aço inoxidável com sistema de agitação de hélices e aquecimento de manta dupla, são colocados previamente 1415 L de água, bem como 0,67 kg de silicato de sódio (densidade 1,343 kg/L), 27,3% de SiO_2 , 7,99% de Na_2O).

Em seguida, são adicionados a 56 °C ao longo de 45 minutos, sob forte agitação, 4,715 kg/min de silicato de sódio e aproximadamente 0,598 kg/min de ácido sulfúrico (densidade 1,84 kg/L, 96% de H_2SO_4). Esta dosagem de ácido sulfúrico é regulada de modo que impere no meio de reacção um valor de pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente). Interrompe-se a adição das substâncias brutas durante 60 minutos, mantém-se a temperatura indicada e adiciona-se depois ao longo de mais 80 minutos 4,715 kg/min de silicato de sódio e 0,598 kg/min de ácido sulfúrico. Esta dosagem de ácido sulfúrico é novamente regulada de modo que impere no meio de reacção um valor de pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente). A adição de silicato de sódio é interrompida e continua a adicionar-se ácido sulfúrico até se atingir um pH de 3,3 (medido à temperatura ambiente).

A suspensão obtida é filtrada como habitualmente e lavada com água. O resíduo de filtração com um teor de substâncias sólidas de 21% é seco por *spin-flash* e granulado.

O produto obtido apresenta no pó uma superfície BET de 250 m²/g, uma superfície CTAB de 190 m²/g, uma absorção de DBP de 313 g/(100 g), um índice de *Sears V₂* de 25,2 mL/(5 g) e uma condutividade de 480 µS/cm.

Exemplo 3

Ensaio do ácido silícico precipitado de acordo com a invenção, do exemplo 1 numa emulsão de mistura de caucho SBR. Como estado da técnica foi seleccionado o ácido silícico para faixas de rolamento facilmente dispersível Ultrasil 7000 GR e o ácido silícico de grande superfície Zeosil 1205 MP. Ultrasil 7000 GR é um ácido silícico precipitado facilmente dispersível da Degussa AG, com uma superfície CTAB de $160 \pm 10 \text{ m}^2 / \text{g}$. Zeosil 1205 MP é um ácido silícico de grande superfície da Rhodia, com uma superfície CTAB de $200 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

O receituário usado para as misturas de caucho é indicado na tabela 1 a seguir. Nela, a unidade phr significa partes em peso, relativamente a 100 partes do caucho bruto utilizado. O ácido silícico de referência Ultrasil 7000 GR na mistura R1 foi modificado com 6,4 phr de Si 69. Por forma a tomar em consideração a maior superfície do ácido silícico de referência Zeosil 1205 MP e dos ácidos silícicos de acordo com a invenção, nas misturas R2, A, a quantidade de silano foi aumentada para 8 phr e a quantidade de enxofre correspondentemente diminuída. Uma correcção do enxofre é necessária em função do teor de enxofre do silano (H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, paper N° 59 presented at the ACS-Meeting April 24-27, 2001, Providence / Rhode Island, USA).

O processo geral para a preparação de misturas de caucho e seus vulcanizados é descrito no livro: "*Rubber Technology Handbook*", W. Hofmann, editora Hanser 1994.

Tabela 1

1° Passo	-R1-	-R2-	-A-
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	--	--
Zeosil 1205 MP	--	80	--
Ácido silícico de acordo com o exemplo 1	--	--	80
Si 69	6,4	8,0	8,0
ZnO	2	2	2
Ácido esteárico	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protektor G35P	1	1	1
2° Passo			
Lote passo 1			
3° Passo			
Lote passo 2			
Vulkacit D/C	2,0	2,0	2,0
Vulkacit CZ/EG	1,5	1,5	1,5
Perkazit TBZTD	0,2	0,2	0,2
Enxofre	1,51	1,33	1,33

O polímero VSL 5025-1 é um copolímero SBR da Bayer AG polimerizado em solução, 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 ± 4 . O polímero Buna CB 24 é um *cis* 1,4 polibutadieno (tipo *Neodym*) da Bayer AG, com um teor *cis* 1,4 de, pelo menos, 97% e uma viscosidade de Mooney de 44 ± 5 . Como

óleo aromático é utilizado Naftolen ZD da Chemetall. O Vulkanox 4020 é um 6PPD da Bayer AG e o Protektor G35P é uma cera de protecção contra o ozono da HB-Fuller GmbH. Vulkacit D/C (DPG) e Vulkacit CZ/EG (CBS) são produtos comerciais da Bayer AG. Perkazit TBZTD pode ser adquirido na Akzo Chemie GmbH.

As misturas de caucho são preparadas num misturador interno, de acordo com a instrução de mistura da Tabela 2.

Tabela 2

Passo 1	
Regulações	
Agregado de mistura	Werner & Pfleiderer Tipo E
Rotações	70 min ⁻¹
Pressão do pistão	5,5 bar
Volume em vazio	1,58 L
Grau de enchimento	0,56
Temperatura de fluxo	80 °C
Processo de mistura	
0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB24
1 a 3 min	½ carga, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, Si 69
3 a 4 min	½ carga, Vulkanox 4020, protektor G35P
4 min	limpeza
4 a 5 min	misturar e estender
Armazenamento	24 h à temperatura ambiente

Passo 2	
Regulações	
Agregado de mistura	como no passo 1, excepto:
Rotações	80 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,53
Processo de mistura	
0 a 2 min	separar lote passo 1
2 a 5 min	manter temperatura do lote a 140-150 °C através de variação das rotações
5 min	estender
Armazenagem	4 h à temperatura ambiente

Passo 3	
Ajustes	
Agregado de mistura	como no passo 1, excepto:
Rotações	40 min ⁻¹
Grau de enchimento	0,51
Temperatura de fluxo	50 °C
Processo de mistura	
0 a 2 min	lote passo 2, Vulkazit D/C, Vulkacit CZ/EG, Perkacit TBZTD enxofre
2 min	estender e formar folha em bruto em misturadora de cilindros de laboratório (diâmetro 200 mm, comprimento 450 mm, temperatura de fluxo 50 °C)
Homogeneização:	

	Cortar 3* à esquerda, 3 * à direita e virar, bem como fazer cair 8 * com fenda estreita entre cilindros (1 mm) e 3 * com fenda larga entre cilindros (3,5 mm) e estirar a folha em bruto
--	--

Tabela 3

Testes Físicos	Norma / Condições
ML 1+4, 100 °C, 3° passo (-)	DIN 53525/3, ISO 667
Teste em <i>Vulkameter</i> , 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Diferença do momento de torção Dmax - Dmin (dNm)	
t10% e t90% (min)	
Ensaio de tracção no anel, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Resistência à tracção (MPa)	
Valores de tensão (MPa)	
Alongamento de quebra (%)	
Dureza <i>Shore-A</i> , 23 °C (-)	DIN 53505
<i>Rebound</i> de esfera (%)	DIN EN ISO 8307, esfera de aço de 19mm, 28 g
Coeficiente de dispersão (%)	Ver texto
Propriedades viscoelásticas	DIN 53513, ISO 2856
0 e 60 °C, 16 Hz, 50 N de força prévia e 25 N de força de amplitude	
Registo dos valores medidos passados 2 min de tempo de ensaio, i.e, 2 min de condicionamento	
Módulo complexo E* (MPa)	
Factor de perda <i>tan δ</i> (-)	

O coeficiente de dispersão é determinado opticamente. A determinação pode ser realizada pelo "Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.", Hannover/Alemanha. Além disso, o processo encontra-se descrito em: H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte", apresentado no Workshop DIK, 27-28 de Novembro de 1997, Hannover/Alemanha.

As misturas são vulcanizadas durante 15 minutos a 165 °C. A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios técnicos da borracha.

Tabela 4

Dados da mistura bruta	-R1-	-R2-	-A-
ML 1+4	60	82	69
Dmax-Dmin	16,4	19,0	17,8
t10%	1,5	0,7	1,5
t90%	7,4	6,7	8,6
Dados da vulcanização			
Resistência à tracção	13,3	15,4	11,9
Valor da tensão 100%	1,8	3,0	2,2
Valor da tensão 300%	10,4	12,1	10,4
Alongamento de ruptura	350	350	330
Dureza de Shore A	60	71	64
Ball-Rebound, 60 °C	60,9	56,2	60,6
E* (0 °C)	18,0	26,4	21,3
E* (60 °C)	7,7	8,8	8,9
tan δ (0 °C)	0,458	0,527	0,425
tan δ (60 °C)	0,122	9,145	0,118
Coeficiente de dispersão	98	81	98

Tal como se verifica com base nos dados da Tabela 4, graças à maior superfície do ácido silícico de acordo com a invenção, a viscosidade de *Mooney* da mistura A é ligeiramente aumentada em relação a R1, mas bastante melhor que a mistura de referência R2 representante do estado da técnica com viscosidade aumentada e de pior processabilidade. As características de vulcanização ($D_{max}-D_{min}$, $t_{90\%}$, $t_{10\%}$) das misturas R1 e A são muito semelhantes entre si, o que abona em favor de uma vulcanização sem problemas, enquanto que a mistura R2 apresenta um tempo de *Scorch* $t_{10\%}$ nitidamente reduzido. Os valores da tensão de R1 e A são comparáveis, enquanto que R2 possui uma dureza e valor de tensão 100% nitidamente mais elevados, o que indica um reticulado de ácido silícico nitidamente maior devido à pior dispersão. As vantagens da mistura A relativamente à referência R1 podem ser constatadas através dos módulos dinâmicos E^* 0 °C e 60 °C aumentados. Estas maiores rigidezes são, em especial, importantes para pneumáticos para veículos ligeiros de passageiros de alta velocidade e motociclos, uma vez que indicam um melhor comportamento em seco e uma maior estabilidade nas curvas. Apesar do ácido silícico utilizado na mistura A, com uma maior superfície CTAB, o $\tan \delta$ (60 °C) mantém-se vantajosamente quase inalterado relativamente à mistura R1, o que permite predizer uma resistência à rodagem comparável, enquanto que a mistura R2 de acordo com o estado da técnica apresenta um $\tan \delta$ (60 °C) significativamente aumentado e, assim, resistência à rodagem.

O bom reforço, associado à grande superfície CTAB dos ácidos silícicos de acordo com a invenção, possibilita um melhor desgaste em estrada da mistura A. Esta melhoria do desgaste em

estrada pode também ser conseguida com a aplicação dos ácidos silícicos de grande superfície de acordo com a invenção em misturas de cauchus naturais, tais como são aplicadas em misturas de rodados para veículos pesados. Especialmente em combinação com um negro de fumo altamente estruturado, de grande superfície, como o N 121 é possível conseguir um excelente desgaste em estrada para pneumáticos de veículos pesados de carga. Precisamente neste campo de aplicação é também de especial interesse uma melhoria do comportamento *Cut & Chip* e *Chunking*, e pode ser realizada através da utilização dos ácidos silícicos de grande superfície de acordo com a invenção.

Lisboa, 21 de Setembro de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Ácido silícico precipitado, caracterizado por
superfície BET $170 - 380 \text{ m}^2/\text{g}$
superfície CTAB $\geq 170 \text{ m}^2/\text{g}$
índice DBP $305 - 400 \text{ g}/(100 \text{ g})$
índice de *Sears* V_2 $23 - 35 \text{ mL}/(5 \text{ g})$.
2. Ácido silícico precipitado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a superfície CTAB ser, no máximo, de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. Ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o ácido silícico precipitado apresentar um coeficiente w_k de $\leq 3,4$ (relação entre a altura do pico das partículas não degradáveis por meio de ultra-som, na ordem de grandeza dos $1,0 - 100 \mu\text{m}$, e a altura do pico das partículas degradadas, na ordem de grandeza de $\leq 1,0$).
4. Ácidos silícicos precipitados de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados por a suas superfícies serem modificadas com organossilanos da fórmula I a III:
$$[\text{SiR}_n^1(\text{RO})_r(\text{Alk})_m(\text{Ar})_p]_q[\text{B}] \quad (\text{I}),$$
$$\text{SiR}_n^1(\text{RO})_{3-n}(\text{alquilo}) \quad (\text{II}),$$

ou

$$\text{SiR}_n^1(\text{RO})_{3-n}(\text{alquenilo}) \quad (\text{III}),$$

nas quais significam

B: $-\text{SCN}, \quad -\text{SH}, \quad -\text{Cl}, \quad \text{NH}_2, \quad -\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2,$
 $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ (se $q = 1$) ou $-\text{S}_w-$ (se q

= 2), estando B quimicamente ligado a Alk,

R e R¹ : um grupo alifático, olefínico, aromático ou arilo-aromático com 2-30 átomos de carbono, que opcionalmente pode estar substituído com os seguintes grupos: grupo hidroxilo, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogéneo, ácido sulfónico, sulfonato, tiol, ácido benzóico, benzoato, ácido carboxílico, carboxilato, acrilato, metacrilato, organossilano, podendo R e R¹ ter um significado ou substituição idêntica ou diferente,

N: 0, 1 ou 2,

Alk: um grupo hidrocarboneto bivalente, de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 6 átomos de carbono,

m: 0 ou 1,

Ar: um grupo arilo com 6 a 12 átomos de carbono, de um modo preferido 6 átomos de carbono, que pode estar substituído com os seguintes grupos: grupo hidroxilo, amino, alcoolato, cianeto, tiocianeto, halogéneo, ácido sulfónico, sulfonato, tiol, ácido benzóico, benzoato, ácido carboxílico, carboxilato, acrilato, metacrilato, organossilano,

P: 0 ou 1, com a condição de que p e n não significam em simultâneo 0,

q: 1 ou 2,

w: um número de 2 a 8,
 r: 1, 2 ou 3, com a condição de $r + n + m + p = 4$,
 Alquilo: um grupo hidrocarboneto monovalente saturado, de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 20 átomos de carbono, de um modo preferido 2 a 8 átomos de carbono,
 Alcenilo: a um grupo hidrocarboneto monovalente insaturado, de cadeia linear ou ramificada, com 2 a 20 átomos de carbono, de um modo preferido 2 a 8 átomos de carbono.

5. Processo para a preparação de um ácido silícico precipitado com

uma superfície BET de	170 - 380 m ² /g
uma superfície CTAB	$\geq$ 170 m ² /g
um índice DBP de	305 - 400 g/(100 g)
um índice de <i>Sears</i> V ₂ de	23 - 35 mL/(5 g)

em que

- a) se coloca previamente uma solução aquosa de um silicato alcalino ou silicato alcalino-terroso e/ou uma base orgânica e / ou inorgânica com um pH $\geq$ 9
- b) se doseia nesta solução de partida simultaneamente silicato de sódio e um agente acidificante, sob agitação a 55 - 95 °C durante 10 - 120 minutos,
- c) se interrompe o doseamento durante 30 - 90 minutos mantendo a temperatura e
- d) se doseia ao mesmo tempo silicato de sódio e um agente acidificante, sob agitação à mesma temperatura durante 20 - 120 minutos,

- e) se acidifica com um agente acidificante a um valor de pH de aproximadamente 3,5 e
- f) se filtra e seca.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o agente acidificante e/ou o silicato de sódio nos passos b) e d) apresentarem respectivamente a mesma concentração ou velocidade de dosagem.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o agente acidificante e/ou o silicato de sódio nos passos b) e d) apresentarem respectivamente uma concentração ou velocidade de dosagem diferentes.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por em caso de concentração idêntica nos passos b) e d), a velocidade de dosagem do agente acidificante e/ou do silicato de sódio ser no passo d) 125 - 140% da velocidade de dosagem do passo b).
9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, caracterizado por ser utilizado para a secagem um secador de fluxo, um secador por pulverização, um secador vertical, um secador de tapete, um secador de tambor rotativo, um secador *flash*, um secador *spin-flash* ou uma torre de injectores.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, caracterizado por depois da secagem ser realizada uma granulação num compactador de laminagem.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 10, caracterizado por durante os passos b) e/ou d) se realizar uma adição de um sal orgânico ou inorgânico.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 11, caracterizado por se modificarem os ácidos silícicos precipitados, granulados ou não granulados, com organossilanos em misturas de 0,5 a 50 partes, relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado, em especial 1 a 15 partes relativamente a 100 partes de ácido silícico precipitado, sendo a reacção entre o ácido silícico precipitado e o organossilano realizada durante a preparação da mistura (*in situ*) ou no exterior, através de pulverização e posterior maleabilização da mistura ou através de mistura do organossilano e da suspensão de ácido silícico com posterior secagem e maleabilização.
13. Misturas de elastómeros, misturas de caucho vulcanizáveis e/ou vulcanizados que contêm o ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.
14. Pneumáticos contendo ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.
15. Pneumáticos para veículos utilitários, contendo ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.
16. Pneumáticos para motociclos, contendo ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

17. Pneumáticos para veículos de alta velocidade, contendo ácido silícico precipitado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

Lisboa, 21 de Setembro de 2007

Determinação do coeficiente WK

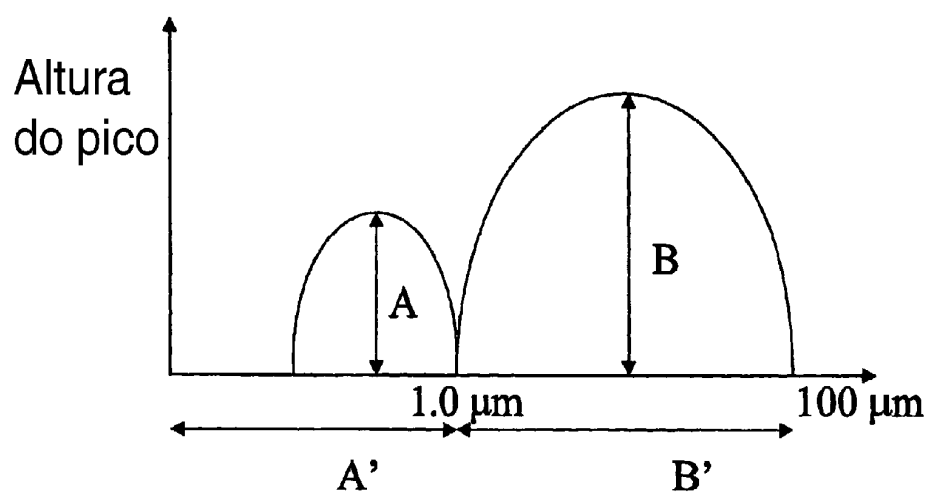


Fig. 1

$$WK = \frac{\text{Altura do pico das partículas não degradáveis (B)}}{\text{Altura do pico das partículas degradadas (A)}}$$

$$A' = \text{Gama de } 0 \text{ a } < 1,0 \text{ } \mu\text{m}$$

$$B' = \text{Gama } 1,0 - 1000 \text{ } \mu\text{m}$$