



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1007614-0 B1



(22) Data do Depósito: 04/05/2010

(45) Data de Concessão: 07/04/2020

(54) Título: SÍLICA PRECIPITADA, COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO, VULCANIZADO TENDO UMA CARGA PARA REFORÇO, PNEU DE ESTRADA E PROCESSO PARA PREPARAR SÍLICA PRECIPITADA MICROPOROSA

(51) Int.Cl.: C01B 33/18; C01B 33/193; B60C 1/00; C08K 3/36.

(30) Prioridade Unionista: 04/05/2009 US 61/175,188.

(73) Titular(es): PPG INDUSTRIES OHIO, INC..

(72) Inventor(es): TIMOTHY A. OKEL.

(86) Pedido PCT: PCT US2010033498 de 04/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/129518 de 11/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/10/2011

(57) Resumo: SÍLICA PRECIPITADA, COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO VULCANIZADO TENDO UMA CARGA PARA REFORÇO, PNEU DE ESTRADA E PROCESSO PARA PREPARAR SÍLICA PRECIPITADA MICROPOROSA Descreve-se aqui uma sílica precipitada microporosa tendo os seguintes parâmetros físico-químicos: área de superfície de CTAB de 50 a 300 m²/g; razão BET/CTAB ³ 1,3; amplitude relativa g de distribuição de tamanhos de poros = 3,5 g nm/ml. A sílica precipitada tem também um índice Sears de 10 a 28 ml/5g e uma razão índice Sears/CTAB = 0,16 ml/5 m². Descrevem-se também aqui composições de elastômeros vulcanizados e vulcanizáveis, por exemplo, pneus, contendo a sílica precipitada microporosa.

"SÍLICA PRECIPITADA, COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO VULCANIZADO TENDO UMA CARGA PARA REFORÇO, PNEU DE ESTRADA E PROCESSO PARA PREPARAR SÍLICA PRECIPITADA MICROPOROSA"

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se à sílica precipitada com maior quantidade de microporosidade. A presente invenção refere-se ainda a misturas de elastômeros vulcanizados e vulcanizáveis nas quais se usam a sílica precipitada microporosa como uma carga de reforço para o elastômero, e ao processo para produzir a sílica precipitada microporosa.

Histórico da invenção

[002] A sílica precipitada é uma bem conhecida carga branca de reforço que se usa em composições de elastômeros vulcanizáveis usadas em aplicações de borrachas, por exemplo, pneus. Sabe-se que, de modo geral, a fim de obter ótimas propriedades de reforço, deve estar presente uma carga usada em misturas de elastômeros numa forma dividida e homogeneamente distribuída na mistura de elastômeros. Muitos dos materiais de sílica precipitada usados anteriormente em elastômeros tinham uma tendência de aglomerar durante a incorporação na mistura de elastômeros vulcanizáveis, o que limitava o nível de reforço conferido ao elastômero por tal sílica.

[003] Recentemente, desenvolveram-se sílicas precipitadas para uso no que se conhece na indústria como "pneus verdes", o que permitiu uma redução na resistência ao rolamento de tais pneus comparado aos elastômeros reforçados por sílica anteriores usados em pneus. Entretanto, o desempenho de abrasão do "pneu verde" permaneceu aproximadamente no mesmo nível do de um pneu reforçado apenas com negro de fumo. Com o

aumento do custo de matérias-primas e pressões ambientais, há necessidade contínua por melhoramentos adicionais na resistência ao rolamento de pneus provendo também tais pneus com resistência à abrasão igual ou melhorada.

[004] A área de superfície CTBA de sílicas precipitadas mostrou-se correlacionar diretamente com propriedades relacionadas a reforço em misturas de elastômeros. De modo geral, se aceita que uma área de superfície de CTAB maior leva a uma resistência à abrasão melhorada. Entretanto, áreas de superfície de CTAB maiores mostraram também aumentar as propriedades histeréticas da mistura de elastômeros curada, isto é, a carga mecanodinâmica da área de superfície de CTAB causa, no caso de pneus, maior geração de calor - que tem como consequência aumento da resistência ao rolamento, que leva a uma eficiência de combustível mais inferior.

[005] Sugere-se também que a estrutura, isto é, poros formados dentro da sílica precipitada durante sua preparação pode ter um impacto sobre o desempenho. Duas medidas desta estrutura são: a razão de BET/área de superfície de CTAB da sílica precipitada, e a amplitude relativa (γ) de distribuição de tamanhos de poros da sílica precipitada. O quociente BET/CTAB é a razão da área de superfície total da sílica precipitada incluindo a área de superfície contida em poros somente acessíveis a moléculas menores, tais como as de nitrogênio (BET), para a área de superfície externa (CTAB) que é acessível ao elastômero, por exemplo, borracha, no qual a sílica se incorpora. Tipicamente, refere-se a esta razão como uma medida de microporosidade. Um elevado valor de microporosidade, isto é elevada razão BET/CTAB, é uma elevada proporção de superfície interna - acessível à pequena

molécula de nitrogênio (área de superfície BET), mas não ao elastômero - para a superfície externa (CTAB) que é acessível ao elastômero. A amplitude relativa (γ) de distribuição de tamanhos de poros é uma indicação de quão amplamente os tamanhos de poros se distribuem dentro da partícula de sílica precipitada. Quanto menor for o valor γ , mais estreita será a distribuição de tamanhos de poros dos poros dentro da partícula de sílica precipitada.

[006] Finalmente, sabe-se também que os grupos silanol sobre a superfície da sílica precipitada, podem afetar seu desempenho em misturas de elastômeros. O índice Sears é uma medida que descreve a concentração de grupos silanol na sílica precipitada. Um parâmetro sugerido de sílica precipitada é a concentração de grupos silano para um dado nível de área de superfície de CTAB. Os grupos silanol na sílica precipitada funcionam como sítios potenciais de reação química para um reagente de acoplamento, o que permite acoplamento da sílica à matriz de elastômero (borracha), o que pode levar a um melhoramento das propriedades de reforço, por exemplo, resistência à abrasão melhorada. Os grupos silanol na superfície de sílica em misturas de elastômeros funcionam também como sítios de interação partícula-partícula. Um aumento em interações partícula-partícula cria aumentos em propriedades histeréticas, isto é, a carga mecanodinâmica da mistura de elastômeros curada resulta em maior geração de calor, um exemplo de consequência sendo aumento de resistência ao rolamento para pneus, que leva a uma eficiência de combustível mais inferior.

Breve sumário da invenção

[007] Descobriu-se agora que sílicas precipitadas que têm

uma determinada combinação de parâmetros físico-químicos causarão um melhoramento nas propriedades relacionadas com aplicação de elastômero. Mais particularmente, descobriu-se que sílicas precipitadas tendo uma combinação de uma dada área de superfície de CTAB, que provê um dado nível de propriedades relacionadas a reforço, aumentam de microporosidade, e uma distribuição relativamente estreita de tamanhos de poros proverá inesperadamente propriedades histeréticas reduzidas. Também, descobriu-se ainda que uma determinada faixa de grupos silanol, particularmente um grupo mínimo de grupos silanol para uma dada área de superfície externa (CTBA) é benéfica em otimizar a razão histerética para reforço, isto é, otimizar a razão de eficiência de combustível para resistência à abrasão. Ainda mais particularmente, descobriu-se que quando se incorpora tal sílica precipitada como uma carga em composições de elastômeros vulcanizáveis, por exemplo, misturas de elastômeros destinadas para uso em aplicações de borrachas tais como pneus, ocasiona um nível menos de histerese, o que resulta em menor resistência ao rolamento de um pneu preparado com tal mistura de elastômeros. Além disso, os parâmetros físico-químicos de tal sílica também podem atingir um nível mais elevado de reforço de elastômero, o que provê menor resistência à abrasão.

[008] De acordo com a presente invenção, provê-se uma sílica precipitada microporosa tendo UMA área de superfície de CTAB de 50 a 300 m²/g, UMA razão BET/CTAB $\geq 1,3$, e uma amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros $\leq 3,5$. A sílica precipitada pode ser caracterizada ainda por ter um índice Sears de 10 a 28 e uma razão índice Sears/CTAB

≤ 0,16.

[009] De acordo com outro aspecto da presente invenção, provêm-se composições de elastômeros vulcanizados ou vulcanizáveis nas quais se usam a sílica precipitada microporosa divulgada anteriormente como uma carga para reforçar as composições de elastômeros. A composição de elastômero vulcanizado pode ser usada para a fabricação de pneus, por exemplo, bandas de rodagem de pneus que têm resistência ao rolamento reduzida e resistência à abrasão aceitável. Num aspecto adicional da presente invenção, usa-se a sílica precipitada microporosa supramencionada como a principal carga de reforço da composição de elastômero.

[010] Ainda de acordo com um aspecto adicional da presente invenção, provê-se um processo para preparar a sílica precipitada microporosa descrita anteriormente por acidulação de uma solução aquosa de um silicato de metal alcalino.

Descrição detalhada da invenção

[011] Para os propósitos da descrição detalhada seguinte (a não ser nos exemplos operacionais), ou onde indicado de modo diferente, todos os números expressando, por exemplo, quantidades de ingredientes usadas no relatório descritivo e nas reivindicações serão entendidas como estando modificados em todos os casos pelos termos "cerca de" e "aproximadamente". Consequentemente, salvo se indicados ao contrário, os parâmetros numéricos apresentados no relatório descritivo seguinte e nas reivindicações anexas são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas a serem obtidas pela presente invenção. No mínimo, e não como uma tentativa de limitar a aplicação da doutrina

de equivalentes à abrangência das reivindicações, cada parâmetro numérico deve ser construído pelo menos à luz do número informado de algarismos significativos e aplicando técnicas usuais de arredondamento. Além disso, quando usadas neste relatório descritivo e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" pretendem incluir referentes plurais, salvo se expressamente e de forma inequívoca limitada a um referente.

[012] A despeito de que parâmetros e faixas numéricas apresentando a ampla abrangência da invenção são aproximações, os valores numéricos apresentados nos exemplos específicos são informados tão precisamente quanto possível. Entretanto, qualquer valor numérico contém inerentemente determinado, erros resultantes necessariamente do desvio-padrão encontrado em suas respectivas mensurações de teste. Igualmente, deve-se entender que qualquer faixa numérica aqui mencionada tenciona incluir todas as subfaixas incluídas na mesma. Por exemplo, uma faixa de "1 a 10" tenciona incluir todas as subfaixas entre (e incluindo) o valor mínimo mencionado 1 e o valor máximo mencionado 10, isto é, tendo um valor mínimo maior ou igual a 1 e um valor máximo menor ou igual a 10. Como as faixas numéricas divulgadas são contínuas, elas incluem todos os valores entre o valor mínimo e o valor máximo. Salvo se indicado diferentemente, as várias faixas numéricas especificadas neste pedido de patente são aproximações.

[013] A sílica precipitada da presente invenção pode ter uma área de superfície de CTAB de 50 a 300 m²/g. Mais particularmente, a área de superfície de CTAB pode variar de 150 a 250 m²/g, por exemplo, de 180 a 220 m²/g. Os valores de

área de superfície de CTAB da sílica precipitada, aqui informados foram medidos de acordo com o método de ASTM D6845-02 modificado, que mede a área de superfície externa específica determinando a quantidade de brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) adsorvida pela sílica num pH de 9,6 usando uma solução do tensoativo aniônico AEROSOL OT® como titulante. No método de ASTM D6845-02 modificado, a solução de CTAB e sílica são misturadas por 35 minutos (não 40 minutos), e o método não usa octil fenoxi polietoxi etanol (TRITON X-100). Além disso, diferentemente de outros métodos de mensuração de CTAB conhecidos, que usam filtração para separar a sílica da solução de CTAB, o método de ASTM D6845-02 modificado usa centrifugação. A quantidade de CTAB adsorvida por um dado peso de sílica e o espaço ocupado pela molécula de CTAB são usados para calcular a área de superfície externa específica da sílica.

[014] Os valores de CTAB de sílica informados nos exemplos deste pedido de patente foram determinados usando uma solução de CTAB e o método descrito em seguida. Executou-se a análise usando um titulador automático METROHM 751 de TIRINO, equipado com uma bureta de 50 mL de êmbolo interno permutável METROHM e um colorímetro de sonda Brinkmann Modelo PC 910 com um filtro de 550 nm. Além disso, usou-se uma balança Mettler Toledo HB43 ou equivalente para determinar a perda de umidade da sílica a 105°C e uma centrífuga CENTRIFIC™ Modelo 225 de Fisher Scientific para separar a sílica da solução de CTBA residual. Determinou-se o excesso de CTBA por titulação automática com uma solução de AEROSOL OT® até que se atingisse uma turbidez máxima, que foi detectada com o colorímetro de sonda. O ponto de turbidez

máxima foi considerado como correspondendo a uma leitura de 150 mV (mili-Volt). Conhecida a quantidade de CTAB adsorvida por um dado peso de sílica e o espaço ocupado pela molécula de CTAB, se calculou a área de superfície externa específica da sílica que foi informada em metro quadrado por grama (m^2/g) com base em peso seco.

[015] As soluções requeridas para teste e preparação incluíram uma solução-tampão de pH 9,6, brometo de cetil [hexadecil] trimetil amônio (CTAB), sulfossuccinato de dioctil sódio (AEROSOL OT®) e hidróxido de sódio 1N. Preparou-se a solução-tampão de pH 9,6 dissolvendo 3,101 g de ácido ortobórico (99%; Fisher Scientific, Inc., grau técnico, cristalino) num balão volumétrico de 1 L, contendo 500 mL de água deionizada e 3,708 g de sólidos de cloreto de potássio (Fisher Scientific, Inc., grau técnico, cristalino). Usando uma bureta, adicionaram-se 36,85 mL da solução de hidróxido de sódio 1N. A solução foi misturada e diluída ao volume.

[016] Preparou-se a solução de CTAB usando ($11,0 \pm 0,005$) g de CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, conhecido também como brometo de hexadecil trimetil amônio, Fisher Scientific, Inc., grau técnico) em pó sobre o disco de pesagem. O CTBA em pó foi transferido para um béquer de 2 L e o disco de pesagem foi enxaguado com água deionizada. No béquer de 2 L, adicionou-se aproximadamente 700 mL da solução-tampão de pH 9,6 e 1000 mL de água deionizada ou destilada e se agitou com uma barra de agitação magnética. Colocou-se um vidro de relógio grande sobre o béquer e o béquer foi agitado em temperatura ambiente até o CTAB em pó se dissolver completamente. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 2 L, enxaguando o béquer e a barra de agitação

com água deionizada. Esperou-se a dissipação das bolhas, e se diluiu a solução ao volume com água deionizada. Adicionou-se uma barra de agitação grande e se misturou a solução num agitador magnético por aproximadamente 10 horas. A solução de CTAB pode ser usada após 24 hora e por apenas 15 dias. Preparou-se a solução de AEROSOL OT® (sulfossuccinato de dioctil sódio, Fisher Scientific, Inc., 100% sólido) usando $(3,46 \pm 0,005)$ g, que foram colocados sobre um disco de pesagem. Enxaguou-se o AEROSOL OT® do disco de pesagem num béquer de 2 L que continha cerca de 1500 mL de água desionizada e uma barra de agitação grande. A solução de AEROSOL OT® foi dissolvida e enxaguada num balão volumétrico de 2 L. Diluiu-se a solução até a marca de volume de 2 L no balão volumétrico. Permitiu-se o envelhecimento da solução de AEROSOL OT® por um mínimo de 12 dias antes de usá-la. O prazo de validade da solução de AEROSOL OT® é de 2 meses a partir da data de preparação.

[017] Antes da preparação da amostra de área de superfície, o pH da solução de CTAB foi verificado e ajustado para um pH de $9,6 \pm 0,1$ usando solução de hidróxido de sódio 1N. Para cálculos de teste preparou-se e analisou-se uma amostra em branco. Pipetaram-se 5 mL da solução de CTAB e se adicionaram 55 mL de água desionizada num béquer de 150 mL e foram analisados num titulador automático Titrino 751 de Metrohm. O titulador automático foi programado para determinação do branco e das amostras com os seguintes parâmetros: densidade de ponto de mensuração= 2, desvio de sinal= 20, tempo de equilíbrio= 20 segundos, volume inicial= 0, volume de parada= 35 mL, ponto final fixado= 150 mV. O bico da bureta e a sonda do colorímetro foram colocados

exatamente abaixo da superfície da solução, posicionados tal que o bico e comprimento de percurso de sonda fotográfica estivessem completamente submersos. O bico e a sonda ficaram essencialmente equidistantes do fundo do béquer e não se tocaram. Com agitação mínima (ajuste de 1 no agitador Metrohm 728) o colorímetro foi ajustado para 100% de T antes de cada determinação de branco e de amostra e a titulação foi iniciada com a solução de AEROSOL OT®. registrou-se o ponto final como o volume (mL) de titulante a 150 mV.

[018] Para preparação de amostra de teste, pesou-se aproximadamente 0,30 g de sílica em pó, num recipiente de 50 mL contendo uma barra de agitação. Amostras de sílica granulada foram folheadas (antes de moer e pesar) para obter uma sub-amostra representativa. Usou-se um moedor do tipo de moer café para moer materiais granulados. Depois, pipetaram-se 30 mL da solução de CTAB de pH ajustado no recipiente de amostra contendo 0,30 g de sílica em pó. Depois, misturou-se a sílica e a solução de CTAB num misturador por 35 minutos. Quando se completou a misturação, centrifugou-se a sílica e a solução de CTAB por 20 minutos para separar a sílica e o excesso de solução de CTAB. Quando se completou a centrifugação, pipetou-se a solução de CTAB num recipiente limpo menos os sólidos separados, referidos como o "centrifugado". Para a análise de amostra, colocaram-se 50 mL de água desionizada num béquer de 150 mL contendo uma barra de agitação. Depois, pipetaram-se 10 mL do centrifugado de amostra para análise no mesmo béquer. Analisou-se a amostra usando a mesma técnica e procedimento programados empregados para a solução em branco.

[019] Para a determinação do conteúdo de umidade, pesou-

se aproximadamente 0,2 g de sílica na balança Mettler Toledo HB43 enquanto se determinava o valor de CTAB. O analisador de umidade foi programado para 105°C com os 5 critérios de secagem de fechamento. Registrou-se a perda de umidade com aproximação de $\pm 0,1\%$.

Calculou-se a área de superfície externa usando a seguinte equação

$$\text{Área de superfície de CTAB (base seca) [m}^2\text{/g]} = \frac{(2V_0 - V) \times (4774)}{(V_0W) \times (100 - Vol)}$$

na qual V_0 = volume em mL de AEROSOL OT® usado na titulação de branco; V = volume em mL de AEROSOL OT® usado na titulação de amostra; W = peso da amostra em gramas; Vol = % de perda de umidade (Vol representa "voláteis").

[020] A área de superfície de BET da sílica precipitada da presente invenção pode variar, por exemplo, entre 65 e 600 $\text{m}^2\text{/g}$, tal como entre 170 e 380 $\text{m}^2\text{/g}$, por exemplo, entre 220 e 340 $\text{m}^2\text{/g}$. De acordo com um aspecto da presente invenção, o valor de BET da sílica precipitada será um valor tal que a razão da área de superfície de BET em $\text{m}^2\text{/g}$ para a área de superfície de CTAB em $\text{m}^2\text{/g}$ seja maior ou igual a 1,3.

[021] Os valores de área de superfície de BET informados nos exemplos deste pedido de patente foram determinados de acordo com o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) de acordo com ASTM D1993-03. A área de superfície de BET pode ser determinada tirando medidas de cinco pontos de pressão relativa de uma medida de isoterma de sorção de nitrogênio feita com um instrumento TriStar 3000™ de Micromeritics. Uma estação de fluxo Prep-060™ provê calor e um fluxo gasoso contínuo para preparar amostras para análise. Antes da sorção de nitrogênio, secaram-se as amostras de sílica aquecendo-as até uma temperatura de 160°C em fluxo de nitrogênio (grau P5)

por pelo menos uma (1) hora.

[022] A amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros das sílicas precipitadas da presente invenção é menor ou igual a 3,5, por exemplo, de 2,0 a 3,5, mais particularmente de 2,8 a 3,5. Pode-se encontrar uma descrição do método usado para determinar a amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros na patente U.S. n° 7.566.433 B2 na coluna 3, linhas 1-31, e na coluna 16, linhas 6-63, cuja divulgação aqui se incorpora inteiramente por referência. Determina-se o volume de poro de sílicas precipitadas por porosimetria de mercúrio. O método baseia-se em intrusão de Hg (mercúrio) por DIN 66133 (com tensão superficial de 480 mN/m e com um ângulo de contato de 140°) usando um equipamento AUTOPORE IV 9500 de Micromeritics. Pode-se encontrar aqui uma descrição do procedimento analítico para determinar a amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros na seção de Exemplos.

[023] A natureza dos poros da sílica precipitada, isto é se eles são acessíveis a um elastômero, por exemplo, borracha, no qual se incorpora a sílica pode ser descrita pelo meio da razão BET/CTAB. Um quociente elevado representa microporosidade e, portanto, uma elevada proporção de superfície interna - acessível à pequena molécula de nitrogênio (área de superfície de BET), mas não à borracha. As razões BET/CTAB das sílicas precipitadas microporosas da presente invenção são maiores ou iguais a 1,3, por exemplo, de 1,3 a 2,0, mais particularmente de 1,4 a 1,8.

[024] Num aspecto adicional da presente invenção, as sílicas precipitadas microporosas da presente invenção têm um número de Sears modificado de 10 a 28, por exemplo, de 15 a

25. O número de Sears modificado é uma medida do número de grupos silanol da sílica. Vide, por exemplo, o texto "The Chemistry of Silica" por R.K. Iler, página 473, John Wiley & Sons (1979). Os valores de Sears modificados aqui informados nos exemplos foram obtidos pelo método descrito na seção de Exemplos.

[025] A razão do número de Sears para a área de superfície de CTAB da sílica precipitada da presente invenção é considerada como representativa do potencial de reforço gerado via os grupos silanol da sílica por unidade de área de superfície externa introduzida e, portanto, por unidade de área de superfície específica acessível ao agente de acoplamento usado com a sílica, bem como do potencial para gerar interação carga-carga. A razão de número de Sears/CTAB das sílicas precipitadas aqui descritas é menor ou igual a 0,16, por exemplo, de 0,08 a 0,16, mais particularmente de 0,12 a 0,15.

[026] As sílicas precipitadas da presente invenção podem ser produzidas por um processo envolvendo as seguintes etapas sucessivas: (a) uma solução de estoque inicial de silicato de metal alcalino aquoso tendo a alcalinidade desejada é preparada e adicionada (ou preparada) num reator equipado com meios para aquecer os conteúdos do reator, (b) a solução de estoque inicial dentro do reator é aquecida até a temperatura desejada, (c) agente de acidulação e solução de silicato de metal alcalino adicional são simultaneamente adicionados no reator mantendo o valor de alcalinidade e a temperatura dos conteúdos do reator nos valores desejados, (d) interrompe-se a adição de silicato de metal alcalino e se adiciona mais agente de acidulação para ajustar o pH da suspensão

resultante de sílica precipitada até um índice de acidez desejado, (e) separa-se a sílica precipitada no reator da mistura reagente, lava-se para remover subprodutos salinos, e (f) seca-se para formar a sílica precipitada da presente invenção.

[027] O silicato de metal alcalino usado no processo supramencionado é escolhido, tipicamente, dentre silicato de sódio e silicato de potássio, usualmente silicato de sódio. A solução de silicato de metal alcalino contém de 0,1 a 20% em peso de SiO_2 , por exemplo, de 0,2 a 15% em peso de SiO_2 , tal como de 0,3 a 10% em peso de SiO_2 . Expressado diferentemente, a solução de silicato de metal alcalino pode ter uma concentração, expressada como sílica, entre 40 e 330 g/L, por exemplo, de 60 a 250 g/L de SiO_2 . A solução de estoque de silicato de metal alcalino pode ter uma razão molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 0,1 a 3,9, por exemplo, de 1,6 a 3,9, tal como de 2,9 a 3,5 ou de 3,1 a 3,4, na qual M é sódio ou potássio. Quando se usa silicato de sódio, a solução de estoque tem, geralmente, uma razão molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ entre 2 e 4, por exemplo, entre 3,0 e 3,7, tal como 3,2.

[028] A alcalinidade da solução de silicato de metal alcalino pode variar. Por exemplo, a alcalinidade (expressada como o valor AZ) pode variar entre 5 e 40, por exemplo, entre 10 e 30. Mais particularmente, o valor AZ pode variar entre 15 e 25, por exemplo, 20. Pode-se encontrar aqui a determinação da alcalinidade da solução de silicato de metal alcalino, por exemplo, a solução de silicato de sódio, isto é, o valor AX, na seção de Exemplos.

[029] A solução de silicato de metal alcalino inicial adicionada no reator de precipitação pode ser preparada

externa ao reator e depois adicionada ao reator, ou se pode adicionar água ao reator e o silicato de metal alcalino, por exemplo, silicato de sódio, adicionado ao reator até se obter a concentração desejada de silicato de metal alcalino. A solução de silicato de metal alcalino inicial estabelecido no reator de precipitação é algumas vezes referida como a injeção principal.

[030] A solução de silicato de metal alcalino também pode conter um eletrólito adicional, por exemplo, um sal de metal alcalino. Se presente, o eletrólito é geralmente o sal de metal alcalino do ácido usado como o agente de acidulação. Por exemplo, se silicato de sódio e ácido sulfúrico são os reagentes usados, o eletrólito é sulfato de sódio; e se ácido clorídrico e silicato de sódio são os reagentes usados, o eletrólito é cloreto de sódio. Se o eletrólito usado for sulfato de sódio, sua concentração na solução inicial poderá ser de 12 a 20 g/L, por exemplo, de 15 a 20 g/L. No presente método, a solução de estoque inicial está substancialmente livre de sais (inorgânicos ou orgânicos) de alumínio.

[031] O reator é equipado com meios de aquecimento para aquecer o silicato de metal alcalino até a temperatura de reação desejada. Por exemplo, o reator pode ser equipado com bobinas de vapor d'água ou mantas elétricas externas. A temperatura de aquecimento dos conteúdos de reator pode variar, mas geralmente a temperatura está na faixa de 20°C a menos que 100°C, por exemplo, de 30°C a menos que 100°C, tal como de 65°C a 98°C, particularmente de 75°C a 95°C, por exemplo, 80°C.

[032] O agente de acidulação usado para reagir com o silicato de metal alcalino é, geralmente, um ácido inorgânico

forte tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido clorídrico; entretanto, pode-se usar um ácido orgânico, tal como ácido carbônico (usualmente pela adição de dióxido de carbono gasoso ao meio reagente). Tipicamente, usa-se ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. O ácido pode estar diluído ou concentrado; entretanto, a normalidade do ácido está, geralmente, entre 0,4 e 8 Normal (N), por exemplo, de 0,6 a 1,5N. Quando se usa ácido sulfúrico, sua concentração está usualmente entre 40 e 180 g/L, por exemplo, entre 60 e 130 g/L. Num aspecto do processo anterior, usa-se ácido sulfúrico aquoso a 98% em peso.

[033] Após introduzir a injeção principal de solução de silicato de metal alcalino no reator na temperatura de reação escolhida e de acordo com o processo aqui descrito para preparar a sílica precipitada da presente invenção, o silicato de metal alcalino reagente, por exemplo, silicato de sódio, e agente de acidulação, por exemplo, ácido sulfúrico, são adicionados simultaneamente com agitação intensiva para a solução de silicato de metal alcalino inicial no reator. A alcalinidade da solução de silicato de metal alcalino reagente é geralmente a mesma que a usada para preparar a injeção principal de silicato de metal alcalino inicial estabelecido no reator. A razão volumétrica de silicato de metal alcalino, por exemplo, silicato de sódio, para agente de acidulação, por exemplo, ácido sulfúrico, adicionada ao reator nesta etapa pode variar, mas geralmente está na faixa entre 5 partes de silicato de metal alcalino e 25 partes de silicato de metal alcalino para 1 parte de ácido, por exemplo, ácido sulfúrico, isto é, 5:1 a 25:1. Noutro aspecto, a razão volumétrica de silicato de metal alcalino para agente

de acidulação pode variar entre 10 e 18 partes de silicato de metal alcalino para 1 parte de ácido, isto é, 10:1 a 18:1. A quantidade de silicato de metal alcalino adicionada ao reator durante esta etapa pode variar, por exemplo, entre 1 e 6 vezes a quantidade de silicato de metal alcalino na injeção principal.

[034] Durante a adição simultânea do silicato de metal alcalino reagente e agente de acidulação ao reator, a temperatura da mistura reagente é mantida em temperatura aproximadamente constante, isto é, a temperatura inicial na qual se aquece a solução de silicato de metal alcalino inicial. Além disso, adiciona-se simultaneamente o silicato de metal alcalino e o agente de acidulação, mas de uma maneira tal que a alcalinidade (valor AZ) dos conteúdos no reator seja mantida substancialmente no mesmo valor de alcalinidade (valor AZ) da solução de silicato de metal alcalino inicial, isto é, a injeção principal, por um período de tempo que varia geralmente de 0,25 a 1,5 horas, por exemplo, de 0,25 a 0,75 hora, que é medido a partir do início da etapa de adição simultânea. Após este ponto no processo, controla-se a adição de silicato de metal alcalino e agente de acidulação com base no pH da mistura reagente.

[035] A adição de silicato de metal alcalino e agente de acidulação continua até a quantidade selecionada de silicato de metal alcalino reagente ser adicionada ao reator enquanto se ajusta a taxa de adição de agente de acidulação a fim de que o pH da mistura reagente permaneça no ou acima do pH final desejado para a etapa de adição simultânea. Num aspecto do processo descrito, o pH permanece num valor maior ou igual a 9 durante esta fase do processo. Usualmente, o pH final da

mistura reagente está entre 9 e 9,7, por exemplo, aproximadamente 9,5.

[036] Usualmente, executa-se a adição simultânea de silicato de metal alcalino e agente de acidulação ao reator durante um período de 0,5 a 5 horas, por exemplo, de 1 a 3 horas, tal como 1,5 horas. Durante a adição simultânea de silicato de metal alcalino e agente de acidulação, o pH dos conteúdos do reator diminuirá gradualmente. Quando o pH da mistura reagente tiver atingido um valor entre aproximadamente 9 e 9,7, por exemplo, aproximadamente 9,5, e se a quantidade desejada adicional de adição simultânea de silicato de metal alcalino não tiver sido adicionada ao reator, ajusta-se a taxa de adição de agente de acidulação para manter este pH final no nível desejado até se adicionar todo o silicato de metal alcalino. Quando todo o silicato de metal alcalino tiver sido adicionado, completar-se-á a etapa de adição simultânea de silicato de metal alcalino e agente de acidulação ao reator. Neste instante, interrompe-se a adição de silicato de metal alcalino reagente, mas a adição do agente de acidulação ao reator continua com forte (intensa) agitação até o pH da mistura reagente tiver diminuído para um valor entre 2,5 e 5, por exemplo, 4.

[037] Separa-se a pasta semifluida resultante de sílica precipitada, por exemplo, por uma etapa de separação líquido/sólido, usando técnicas e equipamentos convencionais de separação sólido/líquido para separar substancialmente a sílica precipitada sólida da mistura reagente líquida. Exemplos não-limitativos de técnicas de separação incluem filtração, centrifugação, decantação e similares. Num aspecto particular do processo, a técnica de separação líquido/sólido

usado é filtração, por exemplo, uma prensa filtrante. Logo após a separação, a sílica sólida separada é lavada, por exemplo, com água, para remover subprodutos resultantes da acidulação do silicato de metal alcalino. Pode-se executar a lavagem até a condutividade do líquido de lavagem recuperado, por exemplo, o filtrado, ser menor que 200000 S/m (2000 micro-ohm/cm - (mhos/cm)), por exemplo, de 50000 S/m a 100000 S/m (500 a 1000 mhos/cm).

[038] A sílica sólida lavada é depois secada usando técnicas convencionais de secagem. Exemplos não-limitativos de tais técnicas incluem secagem em forno, secagem em forno a vácuo, secadores rotatórios, secagem por aspersão ou secagem por jato rotatório. Exemplos não-limitativos de secadores pro aspersão incluem vaporizadores rotatórios e secadores de aspersão por bocais. A secagem por aspersão pode ser executada usando qualquer tipo apropriado de vaporizador, em particular um vaporizador de turbina, de bocal, de pressão de líquido ou de duplo fluido.

[039] A sílica sólida lavada pode não estar em condições de ser secada por aspersão. Por exemplo, a sílica sólida lavada pode estar muito espessa para ser secada por aspersão. Num aspecto do processo descrito acima, a sílica sólida lavada, por exemplo, a torta de filtro lavada, é misturada com água para formar uma suspensão líquida e, se exigido, se ajusta o pH da suspensão com ácido diluído ou base diluída, por exemplo, hidróxido de sódio, para de 6 a 7, por exemplo, 6,6, e depois se alimenta para o bico de entrada do secador por aspersão.

[040] A temperatura de secagem da sílica pode variar amplamente, mas estará abaixo da temperatura de fusão da

sílica. Tipicamente, a temperatura de secagem variará de acima de 50°C a menos que 700°C, por exemplo, de acima de 100°C, por exemplo, 200°C, a 500°C. Num aspecto do processo descrito acima, a sílica sólida é secada num secador por aspersão tendo uma temperatura de entrada de aproximadamente 400°C e uma temperatura de saída de aproximadamente 105°C. O conteúdo de água livre da sílica seca pode variar, mas usualmente está na faixa de aproximadamente 1 a 10% em peso, por exemplo, de 4 a 7% em peso. Quando aqui usado, o termo "água livre" significa água que pode ser removida da sílica aquecendo-a por 24 horas de 100°C a 200°C, por exemplo, 105°C.

[041] Num aspecto do processo aqui descrito, a sílica seca é enviada diretamente para um granulador onde ela é compactada e granulada para obter um produto granular. A sílica seca também pode ser submetida a técnicas convencionais de redução de tamanho, por exemplo, por moagem e pulverização. Também pode ser usada moagem de energia de fluido usando ar ou vapor superaquecido como fluido de trabalho. A sílica precipitada obtida está usualmente na forma de um pó.

[042] A sílica produto que sai do granulador pode ter uma distribuição ampla de tamanhos de partículas, por exemplo, entre -5 e +325 Mesh. Se submetida a uma operação de redução de tamanho, a sílica produto pode ser submetida a uma operação de classificação por tamanhos, por exemplo, separada em materiais de tamanhos de conformidade e de não-conformidade por meio, por exemplo, de peneiras vibrantes com tamanhos de malhas apropriados. O produto de não-conformidade pode ser reciclado para os processos de redução de tamanho ou

de compactação. A sílica produto dimensionado pode ser separada num produto tendo faixa de tamanhos entre -18 e +230 Mesh, por exemplo, entre -60 e +100 Mesh. Os tamanhos em Mesh estão de acordo com ASTM E11 ASD.

[043] Num aspecto particular da presente invenção, usam-se as sílicas precipitadas descritas acima como carga em misturas de elastômeros vulcanizáveis ou vulcanizados, por exemplo, em aplicações de borrachas. Quando usados aqui, os termos, elastômero e borracha, são considerados os mesmos, isto é, sinônimos. Quando usada em misturas de elastômeros, a sílica pode ser usada em combinação com materiais de silanos orgânicos. O uso de silanos orgânicos é convencional e é bem conhecido dos técnicos habilitados em técnica de borracha/sílica. Pode-se encontrar uma descrição de materiais de silanos orgânicos na patente U.S. nº 5.705.137 na coluna 3, linhas 17 a 53, cuja descrição aqui se incorpora inteiramente pro referêcia.

[044] Exemplos não-limitativos de silanos orgânicos que podem ser usados com a sílica precipitada da presente invenção e misturas de elastômeros incluem: tetrassulfeto de bis(3-trietoxi silil propila), 3-mercapto-propil-trimetoxi-silano, 3-mercapto propil trietoxi silano, 3-aminopropil trietoxi silano, e 3-aminopropil trimetoxi silano.

[045] O material de silano orgânico pode ser adicionado à sílica antes da adição da mistura de elastômeros reagindo o silano orgânico com a superfície da sílica para formar uma sílica pré-modificada por métodos conhecidos daqueles habilitados na técnica. Geralmente, usa-se de 0,5 a 50 partes, por exemplo, de 1 a 15 partes do silano orgânico por 100 partes de sílica para tratar a superfície da sílica.

Pode-se executar a reação do silano orgânico com a sílica precipitada durante a preparação da mistura de elastômeros ou externamente por aplicação de pulverização e subsequente condicionamento térmico da mistura. Alternativamente, o silano orgânico pode ser adicionado à mistura de elastômeros juntamente com a sílica. No último caso, o silano orgânico reage com a superfície da sílica no sítio durante o processo de misturação.

[046] A sílica precipitada da presente invenção pode ser adicionada às misturas de elastômeros vulcanizáveis em quantidades de 5 a 100 partes, por exemplo, de 15 a 60 partes de sílica por 100 partes de elastômero. A sílica pode estar na forma de um pó, micro-contas ou grânulos com ou sem modificação por silano. Os elastômeros com os quais se mistura a sílica podem ser aqueles elastômeros naturais e sintéticos (estendidos ou não por óleo) que podem ser reticulados (vulcanizados/curados) com acelerador/enxofre ou peróxidos listados em DIN/ISO 1629. Exemplos não-limitativos de tais elastômeros incluem: borrachas naturais e sintéticas, borracha de polibutadieno, borracha de poliisopreno, borracha de copolímero de butadieno/estireno, por exemplo, borracha de SBR, borracha de butadieno/acrilonitrila, borracha de butila, terpolímeros de etileno, propileno e dienos não-conjugados, por exemplo, borracha de EPDM, borracha de butila halogenada, borracha de silicone, e borracha de 2-cloro butadieno. Consideram-se aqui as misturas de tais elastômeros.

[047] A mistura sílica/elastômero pode contar ainda outras cargas, por exemplo, cargas de reforço ou de não-reforço. Exemplos não-limitativos de tais cargas podem incluir negro de fumo, por exemplo, negro de alto-forno,

negro de gás, negro de lampião, e negro de acetileno, cargas naturais tal como argila e giz silicioso, silicatos naturais tais como caulim e outros dióxidos de silício de ocorrência natural, sílicas pirogênicas e sílicas precipitadas diferentes das sílicas precipitadas microporosas da presente invenção. Num aspecto da presente invenção. Considera-se que a sílica precipitada microporosa aqui descrita é usada como carga de reforço principal da mistura de elastômeros. Entretanto, pode-se usar como suplemento, outras cargas que se usam como cargas de reforço principais.

[048] Da mesma forma, a mistura de sílica/elastômero pode conter ainda adjuvantes conhecidos daqueles habilitados na técnica, tais como plastificantes, agentes de pegajosidade, agentes de expansão, estabilizadores térmicos, agentes protetores de luz, antiozonadores, ativadores, aceleradores de reação, pigmentos, corantes, inibidores antienvhecimento, retardantes e agentes auxiliares de processamento, em quantidades convencionais para a mistura de elastômero (borracha). As quantidades usuais são, por exemplo, quantidades de 0,1 a 50% em peso em relação ao elastômero.

[049] Podem ser usados materiais doadores de enxofre ou enxofre como agentes de vulcanização (em quantidades de 0,1 a 10% em peso, por exemplo, de 1 a 3% em peso, com base na quantidade de elastômero). Exemplos não-limitativos de aceleradores de vulcanização incluem mercapto benzo tiazóis, sulfonamidas, e tiuranos, ditiocarbamatos (em quantidades de 0,5 a 3% em peso). Exemplos não-limitativos de co-aceleradores são guanidienos, tio ureias e tiocarbonatos (em quantidades de 0,5 a 5% em peso).

[050] As composições de sílica/elastômero vulcanizadas podem ser usadas em aplicações convencionais de borrachas tais como em pneus, por exemplo, pneus para automóveis, veículos utilitários, motocicletas, ônibus, caminhões e trailers, tiras de veículos fora de estrada ("off-road") tais como veículos de construção, agrícolas e de mineração, correias transportadoras, vedações, cintos em V, mangueiras, revestimentos de cilindros, revestimentos de fios e cabos, elementos de amortecimento, etc. As composições de sílica/elastômero vulcanizadas podem ser usadas para preparar qualquer porção apropriada do pneu, por exemplo, a banda de rodagem, parede lateral ou outra porção da carcaça de pneu. Os vulcanizados de borracha podem ser preparados por métodos conhecidos comumente usados na indústria de borracha, isto é, misturado o elastômero, carga e auxiliares num misturador fechado, misturadores/extrusora ou cilindros de laminação abertos, usualmente em temperaturas de 100°C a 200°C, por exemplo, de 130 a 180°C.

[051] Descreve-se mais particularmente a invenção nos exemplos seguintes, que têm a intenção de serem apenas ilustrativos, uma vez que numerosas modificações e variações dela tornar-se-ão óbvias para os especialistas na técnica. Salvo se especificado contrariamente, todas as partes e porcentagens estão em peso.

Exemplos

[052] Na Parte 1 dos Exemplos, descreve-se a preparação da sílica precipitada microporosa da presente invenção nas fases de "injeção principal" e "adição simultânea" detalhadas nas Tabelas 1 e 2. Descreve-se o ajuste final de pH e as condições de processamento pós-precipitação na Tabela 3.

[053] Na Parte 2 dos Exemplos, descrevem-se as propriedades da sílica e os métodos na Tabela 4.

[054] Na Parte 3 dos Exemplos, a preparação de formulações de pneu-modelo de passageiros está descrita e detalhada na Tabela 5, e os resultados de teste de pneu para tangente delta @ 60°C estão listados na Tabela 6.

[055] Parte 1 - Preparação de sílica precipitada

[056] Mostra-se um sumário das variáveis-chaves para a produção de Exemplos 1-4 e 4A nas Tabelas 1, 2 e 3. Prepararam-se soluções aquosas de silicato de sódio (SS) de estoque contendo 70 g de Na₂O por litro e tendo uma razão molar de SiO₂:Na₂O de 3,2:1. As condições de sínteses descritas como a fase de "injeção principal" na Tabela 1 foram executadas num reator de 150 L, equipado com bobinas de vapor d'água para aquecimento ou num reator de 757 L equipado com mantas térmicas para aquecimento. Ambos os reatores também foram equipados com uma entrada para a solução de silicato de sódio, uma entrada para ácido, uma saída, um agitador principal, e um agitador de alta velocidade suplementar localizado próximo ao sítio de adição de ácido.

[057] Introduziu-se a "injeção principal" carregando o reator com a quantidade indicada de água e se aqueceu na temperatura listada. Durante um período de tempo de 30 minutos, adicionou-se a solução aquosa de silicato de sódio (SS) de estoque com agitação provida pelo agitador principal, tal que o número AZ bem como a concentração de Na₂O na solução no reator se igualasse aos valores informados na Tabela 1.

[058] A fase de "adição simultânea" começou mantendo cada uma das soluções de silicato de sódio nos reatores nas

temperaturas indicadas. Com ambos os agitadores funcionando, correntes separadas de solução aquosa de silicato de sódio (SS) de estoque e ácido sulfúrico aquoso a 96% em peso foram simultaneamente adicionados por um período de 90 minutos. As quantidades da solução aquosa de silicato de sódio (SS) de estoque e do ácido sulfúrico aquoso a 96% em peso, adicionadas durante esta fase estão indicadas na Tabela 2. Os valores AZ listados na Tabela 2 foram medidos no mesmo nível após 10, 20 e 30 minutos do início da adição tanto da solução aquosa de silicato de sódio de estoque como da solução aquosa de ácido sulfúrico a 96 por cento em peso. Após completar as adições da solução aquosa de silicato de sódio de estoque e da solução aquosa de ácido sulfúrico a 96 por cento em peso, desligou-se o misturador de alta velocidade suplementar. O pH da solução neste ponto, por exemplo, foi de 9m5.

[059] O ajuste final de pH foi feito com o misturador de alta velocidade suplementar ligado. A quantidade de ácido sulfúrico aquoso a 96 por cento em peso, foi adicionada durante o período de tempo (tempo de adição) para obter o pH da mistura reagente listado na Tabela 3. Filtrou-se a mistura reagente numa prensa filtrante. A torta de filtro foi lavada com água até que a condutividade do filtrado cair até o valor de condutividade listado. Adicionou-se água em cada uma das tortas úmidas de filtro e as combinações resultantes foram misturadas com uma lâmina Cowles para formar um sólido em suspensão líqüida contendo a porcentagem em peso de sólidos listada na Tabela 3. Se requerido, ajustou-se o pH desta suspensão com ácido sulfúrico ou base diluída até os valores indicados na secagem por aspersão. Secaram-se as suspensões num secador por aspersão Niro (temperatura de entrada de

cerca de 40°C; temperatura de saída de cerca de 105°C). Processou-se uma porção da sílica do Exemplo 4 em diferentes condições listadas para o Exemplo 4A na etapa de secagem por aspersão para produzir um exemplo adicional. Os pós secados por aspersão tinham umidade na faixa de 4-7 por cento em peso. Os pós secados por aspersão foram granulados usando um compactador de cilindro WP 120X40 de Alexanderwerk usando uma velocidade de fuso de alimentação de 54,5 rpm, uma velocidade de compactador de cilindro de 4,6 rpm, uma velocidade de triturador de 55,0 rpm, uma abertura de tela de 1,5 mm, uma pressão de vácuo de 26,2 bar e nas pressões de granulação indicadas na Tabela 3.

Tabela 1. Injeção principal

Exemplo #	Reator (L)	Água de torneira (L)	SS (L)	AZ ⁽¹⁾	Na ₂ O ⁽²⁾ (g/L)	Temperatura (°C)
1	150	95	9,0	20,2	6,3	80
2	150	95	8,0	20,0	6,4	78,3
3	757	475	47,7	19,3	6,4	78,9
4	150	95	9,0	20,0	6,5	76,7

(1) O valor AZ é uma medida da alcalinidade de uma amostra do reator obtida pelo seguinte método: transferiu-se uma amostra de 50 mL para um béquer de 400 mL tendo uma barra magnética de agitação ao qual se adiciona cerca de 100 mL de água desionizada. Agitou-se moderadamente a mistura resultante numa placa magnética de agitação e se adicionaram 6 gotas de um indicador de fenolftaleína [catálogo SP 62-1, Fisher Scientific]. A cor da reação foi cor-de-rosa. Titulou-se a solução com HCl 0,645N de uma bureta de 50 mL até a solução tornar-se incolor. Registrou-se o volume (em mL) do titulante e se usou a seguinte equação para determinar o valor AZ.

$$\text{valor AZ} = [(\text{mL de HCl } 0,645\text{N}) \times (64,5)] / 50$$

(2) Na₂O é a porção alcalina do silicato de sódio. A determinação da concentração de Na₂O em g/L dentro de uma amostra foi feita através de titulação com indicador de alaranjado de metila/xileno cianol usando o seguinte procedimento. Transferiu-se uma amostra de 20 mL para um béquer de 400 mL tendo uma barra magnética de agitação ao qual se adicionaram 100 mL de água desionizada. Colocou-se o béquer sobre uma placa magnética de agitação e a amostra foi agitada numa velocidade moderada. Adicionaram-se aproximadamente 10 gotas do indicador de alaranjado de metila/xileno cianol de Acros Organics e a cor da solução tornou-se verde. Titulou-se a solução com HCl 0,645N de uma bureta de 50 mL até a cor da solução se tornar roxa. A quantidade de HCl 0,645N, em mL, adicionada é igual ao valor em g/L de Na₂O na amostra.

Tabela 2. Adição simultânea

Exemplo #	SS (L)	H ₂ SO ₄ (mL)	AZ ⁽¹⁾	Temperatura (°C)
1	25,0	1540	20,5	80
2	32,5	2800	20	78,3
3	97,4	8231	20	79,4
4	33,0	2060	20	76,7

Tabela 3. Condições de processo

Exemplo #	Ajuste final de pH			Lavagem	Lavagem por aspersão		Granulação
	H ₂ SO ₄ (mL)	pH	Tempo de adição (min)	Condutividade final de filtrado (μ-ohm/cm)	Sólidos de pasta semifluida % em peso	pH	Pressão (megapascal)
1	NA	4,0	19	552	13,0	6,5	2
2	750	4,0	10	994	10,6	6,4	2
3	2941	4,0	24	929	14,3	6,1	0,3
4	500	4,0	9	975	10,6	6,4	1,1
4A	NA*	NA	NA	NA	9,5	6,4	2

*NA indica que o dado não está disponível

Parte 2 - Propriedades de exemplos

[060] Os Exemplos Comparativos (CE) de 1 a 3 são

obteníveis de PPG Industries, Inc. O Exemplo Comparativo 1 é Hi-Sil® EZ 160 G-D. O Exemplo Comparativo 2 é um produto de sílica não comercial identificado por PPG Industries como DXR-194. O Exemplo Comparativo 3 é Hi-Sil® 190 G.

Tabela 4. Propriedades dos Exemplos e dos Exemplos Comparativos

Exemplo #	$\gamma^{(3)}$ (g nm/mL)	Sears ⁽⁴⁾ , mL (PtOH) / 5 g	Sears/CTAB ⁽⁵⁾ (mL/5 m ²)	CTAB m ² /g	N ₂ (BET) ⁽⁶⁾ m ² /g	N ₂ (BET) / CTAB
1	3,07	31,0	0,19	166	274	1,65
2	3,46	24,5	0,15	164	277	1,69
3	NA	NA	NA	192	273	1,42
4	NA	NA	NA	189	273	1,44
4A	2,85	26,8	0,14	186	298	1,60
CE-1	2,37	45,0	0,28	161	163	1,01
CE-2	NA	22,3	0,12	190	214	1,13
CE-3	2,32	21,4	0,12	169	187	1,10

*NA indica que o dado não está disponível

(3) O símbolo " γ " representa a amplitude relativa da distribuição de tamanhos de poros de sílica. Determinou-se γ por meio de porosimetria de mercúrio usando o seguinte procedimento: Cada amostra foi preparada submetendo, primeiramente, o material de sílica a uma força de aproximadamente uma tonelada métrica usando uma prensa manual. A compressão foi executada usando uma prensa manual Carver modelo "C" (SN# RMS 3947) com um recipiente de compressão de aço inoxidável de 16 mm de diâmetro e aproximadamente 0,25 g da amostra "como recebida". A amostra foi compactada em uma tonelada métrica por aproximadamente 5 segundos. A sílica comprimida foi extraída do recipiente de compressão para um recipiente de amostra para transporte para Micromeritics Analytical Services, Norcross, GA para análise de porosimetria de mercúrio. O peso total da amostra

comprimida transportada foi de aproximadamente 1,25 g. Secaram-se as amostras numa temperatura de $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ por pelo menos 4 horas antes da análise. O laboratório usou um AutoPore® IV 9500, para determinações de porosimetria de mercúrio usando o software 1.09, uma tensão superficial de mercúrio de 480 mN/m e um ângulo de contato de mercúrio de 140° .

[061] O peso de partida de sílica colocado no penetrômetro tipo 10, tendo uma precisão de 0,001 g, foi selecionado para boa reprodutibilidade da medida, de tal modo que o "volume de haste usado", isto é a porcentagem volumétrica de mercúrio consumido para enchimento do penetrômetro foi de 20% a 40%. O penetrômetro foi então evacuado até 50 μm de Hg e mantido nesta pressão por 5 min.

[062] O equipamento AutoPore® foi operado usando o software versão IV 1.09. Cada medida foi corrigida por uma medida do penetrômetro em condições vazias. A faixa de medidas foi de 0,0025 a 420 MPa, e foram usados pelo menos 136 pontos de medida de equilíbrio (critério específico de equipamento de 10 s) (na faixa de 0,0025 a 0,25 MPa: 30 pontos, na faixa de 0,25 a 15 MPa: 53 pontos, na faixa de 15 a 150 MPa: 40 pontos, na faixa de 150 a 420 MPa: 13 pontos). Se apropriado, o software introduziu pontos de medidas adicionais se o volume de intrusão incremental fosse maior que 0,04 mL/g. A curva de intrusão foi suavizada por meio da função de "diferenciais de suavização" do software de equipamento.

[063] O log de intrusão diferencial (mL/g) contra dados de tamanho de poro providos por Micromeritics foi analisado na faixa de diâmetros de poros de 3,5 nm a 5 μm . Para

determinar a amplitude relativa " γ " da distribuição de tamanhos de poros, um algoritmo que utilizou uma janela móvel partindo de diâmetros grandes de poros e composto de três pontos sucessivos de medida da curva de log de intrusão diferencial, que traçou uma parábola através dos pontos. Definiu-se o máximo da parábola como o "A" máximo requerido para um diâmetro de poro "a". Executou-se uma checagem para saber se o ponto "a" estava dentro da faixa requerida de diâmetros de poros e representava o máximo global da curva de log de intrusão diferencial. Se não fosse o caso, a janela era deslocada por um ponto, uma nova parábola era traçada através dos pontos, e o processo era repetido até satisfazer ambos os critérios. "B" foi então definido como $0,300 \times A$ e "b" representou aquele diâmetro de poro da curva que é menor que "a", e no qual o valor "B" foi atingido pela primeira vez. Finalmente a amplitude relativa " γ " da distribuição de tamanhos de poros foi definida como:

$$\gamma = (a-b)/(A-B) = (a-b)/(0,7 \times A)$$

onde a e b são expressos em nanômetros e γ expressa em (g nm)/mL.

(4) O número Sears modificado é uma medida do número de grupos silanol livres determinado via titulação de sílica com solução de hidróxido de potássio na faixa de pH 6 a pH 9 de acordo com o seguinte procedimento: 10,00 g de Exemplos 1-4, 4A e CE 1-3, cada um tendo um nível de umidade de $(5 \pm 1)\%$, foram transferidos para um recipiente de vidro apropriado e colocados num forno a 105°C por 2 horas. O recipiente foi removido do forno e colocado num dessecador até ser analisado. Pesaram-se 2,5 g da sílica tratada resultante em temperatura ambiente num recipiente de titulação de 250 mL e

misturados com 60,0 mL de metanol (grau analítico). Uma vez completamente umedecido o corpo de prova, adicionaram-se 40 mL de água desionizada. Adicionou-se uma barra de agitação revestida com Teflon ao recipiente de titulação e o recipiente foi colocado sobre uma placa de agitação por 30 segundos para dispersar a sílica na solução de metanol/água. Usou-se água desionizada (100 mL) para jatear as partículas de corpo de prova que aderiram na borda do recipiente na suspensão. Mediu-se a temperatura da amostra e se permitiu que ela retornasse para a temperatura ambiente.

[064] O dispositivo de mensuração de pH (Orion 720A + Advanced ICE/pH/mV/ORP Meter S/N 091957 de Thermo Electro Corporation) e o eletrodo de pH (Eletrodo de pH 5600 de Orion Ross) foram calibrados usando soluções-tampão (de pH 4,00, 7,00 e 9,00) em temperatura ambiente. O medidor de pH foi usado primeiramente para medir o valor de pH de partida da suspensão em temperatura ambiente, e depois, em função do resultado, se usou ou uma solução de hidróxido de potássio (0,1N) ou uma solução de ácido clorídrico (0,1N) para ajustar o valor de pH para 6,00. Usou-se um método de titulação dinâmica com os seguintes parâmetros: volume de titulação incremental $V_{\min} = 0,05$ mL a $V_{\max} = 1,0$ mL; tempo de espera entre adições volumétricas $t_{\min} = 2,0$ s a $t_{\max} = 20,0$ s. Usou-se uma saída w/digital Dosimat 665 de Brinkman S/N 6F7/276 calibração exp. 11/18/10 e uma bureta w/20 806 de Brinkman S/N 77687 calibração exp. 11/19/10 para titulação dinâmica. Após ajustar o pH para 6,0 adicionaram-se 20,0 mL de solução de cloreto de sódio (250,00 g de NaCl (grau analítico) com água desionizada para perfazer 1 L). Depois, usou-se KOH (0,1N) para titulação até um valor de pH igual a 9,00. O

consumo de solução de KOH, em mL, para pH 9,00 é V_2 . A titulação com KOH 0,1N continuou até se manter o pH da solução por 60 segundos. Anotou-se o volume de KOH e se determinou o número Sears pelo seguinte cálculo: primeiramente, padronizou-se o volume V_2 para o peso teórico de partida de 1 g, e depois multiplicado por 5, para dar o número Sears de V_2 na unidade mL/(5 g).

[065] (5) O valor de CTAB é uma medida da área de superfície específica externa determinando a quantidade de CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) após adsorção num pH igual a 9,6, usando uma solução do tensoativo aniônico Aerosol® OT como titulante. Os valores de CTAB aqui informados foram medidos de acordo com um método ASTM D6845-02 modificado, no qual se mistura a solução de sílica e CTAB por 35 minutos, não 40, e não se usa octil fenoxi polietoxi etanol conhecido como Triton® X-100.

[066] (6) O valor de BET é uma medida da área de superfície determinada pelo método de Brunauer, Emmett, e Teller (BET) de acordo com ASTM D1993-03. A área de superfície de BET foi determinada fixando cinco pontos de pressão relativa de uma medida de isoterma de sorção de nitrogênio feita com um instrumento TriStar 3000 de Micromeritics. Uma fonte FlowPrep-060™ proveu calor e um fluxo contínuo de gás para preparar as amostras para análise. Antes da sorção de nitrogênio, secaram-se as amostras de sílica aquecendo-as numa temperatura de 160°C em fluxo de nitrogênio (grau P5) por pelo menos uma (1) hora.

Parte 3 - Teste de formulação de pneu

[067] Usou-se uma formulação-modelo de banda de rodagem de pneu de carro de passageiros para comparar Exemplos 1-4 e

4A com Exemplos Comparativos 1-3 que se mostra na Tabela 5. Uma porção de cada exemplo e de exemplo comparativo foi adicionada individualmente como Sílica 1 e Sílica 2 em PASSO 1 para produzir as amostras de borrachas submetidas ao teste de tangente de delta @ 60°C informado na Tabela 6.

[068] Usou-se um misturador de 1,89 L de Kobelco Stewart Bolling Inc. (Modelo "00") equipado com 4 rotores de asas e um laminador de borracha de dois cilindros de 12 polegadas Farrel para misturar os ingrediente de acordo com ASTM D3182-89. Misturaram-se as formulações usando dois passes não-produtivos, e transformadas em folhas entre cada passe de 2,16 mm (0,085 polegada). Esfriou-se o material por pelo menos uma hora entre passes e seguido por um acabamento de laminação num laminador de dois cilindros.

[069] Para o primeiro passe, ajustou-se a velocidade de misturador para 85 rpm e se adicionou no misturador solução de SBR, Buna VSL 5228-2 (conteúdo de vinila: 52%; conteúdo de estireno: 28%; conteúdo de óleo de TDAE: 37,5 phr; viscosidade Mooney (ML(1+4)100°C): 50), obtida comercialmente de LANXESS, e polímeros de BR, BUDENE™ 1208 (conteúdo de vinila: 1,5%; conteúdo de cis 1,4: 98%; viscosidade Mooney (ML(1+4)100°C): 46) obtidos comercialmente de The Goodyear Tire & Rubber Company. Após 50 segundos no ciclo de misturação reduziu-se a velocidade do misturador para 70 rpm. Após outros 50 segundos no ciclo de misturação adicionou-se aproximadamente dois terços da sílica de teste como Sílica 1 e todo o X50-S, uma mistura 50/50 de tetrassulfeto de 3,3'-bis(trietoxi silil propila) com negro de fumo, obtida comercialmente de Palmer Holland. Após outros 25 segundos no ciclo de misturação, elevou-se o êmbolo e se removeu o plano

inclinado, isto é a cobertura sobre o plano inclinado de entrada foi elevado e qualquer material que fosse encontrado no plano inclinado prendeu atrás no misturador. Após outros 45 segundos no ciclo de misturação aproximadamente um terço restante da sílica de teste, e todo o óleo de processamento de hidrocarboneto aromático SUNDEX® 790, obtido comercialmente de R.E. Carrol Inc., todo o ácido esteárico de grau de borracha, obtido comercialmente de R.E. Carrol Inc., e toda a mistura de cera microcristalina/cera de parafina obtida comercialmente de Sovereign Chemical Company são adicionadas ao misturador. Após outros 10 segundos, elevou-se o êmbolo e se removeu o plano inclinado. Após outros 90 segundos, ou quando a mistura a temperatura da mistura atingiu 160°C (320°F), aumentou-se a velocidade para 105 rpm. O primeiro passe diminuiu quando se atingiu uma temperatura de queda de 160°C que ocorreu em aproximadamente 300 segundos de tempo total de misturação.

[070] Para o segundo passe, ajustou-se a velocidade de misturador para 105 rpm e se adicionou a mistura-padrão de 1º passe resfriada. Após 50 segundos neste segundo ciclo de misturação se adicionou ao misturador todo o antiozonador SANTOFLEX® 13, descrito como N-(1,3-dimetil butil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, obtido comercialmente de Flexsys e todo o óxido de zinco de superfície tratada, obtido comercialmente de Zinc Corporation of America. Após outros 50 segundos neste segundo ciclo de misturação elevou-se o êmbolo e se removeu o plano inclinado e se ajustou a velocidade do misturador para 120 rpm. O segundo passe diminuiu quando se atingiu uma temperatura de queda de 160°C que ocorreu em aproximadamente 240 segundos de tempo total de misturação.

[071] Todo o enxofre de fabricantes de borracha (RM), 100% ativo, obtido comercialmente de Taber, Inc., toda CBS Santocure, n-ciclo-hexil-2-benzotiazol sulfenamida obtida comercialmente de Flexsys, uma divisão de Solutia Inc., e toda a difenil guanidina, obtida comercialmente de Harwick Standard Inc., foram misturados na mistura-padrão de segundo passe resfriada num laminador de borracha de dois cilindros. Realizou-se a laminação por aproximadamente 5 minutos executando 5 cortes laterais e 5 passes terminais.

[072] Colocou-se o estoque de folhas coletadas do laminador sobre uma superfície limpa plana. Usando um estêncil, cortou-se uma amostra retangular de 203,2 mm x 152,4 mm (8 polegadas x 6 polegadas) do estoque de folhas. Acondicionou-se a amostra. Isto é, armazenou-se entre folhas limpas de polietileno e se manteve por 15 a 18 horas numa temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, e uma umidade relativa de $(50 \pm 5)\%$.

[073] Após acondicionamento, a amostra foi colocada num molde de compressão de aço de máquina de estrutura-padrão de 203,2 mm x 152,4 mm x 2,286 mm (8 polegadas x 6 polegadas x 0,09 polegada) tendo uma superfície polida. A amostra foi curada numa prensa de compressão aquecida eletricamente de 4 colunas de 890 kN (100 ton) de 61 cm x 61 cm (24 polegadas x 24 polegadas), por T90, isto é, o tempo que ela leva para que ocorra 90 por cento da cura, de acordo com ASTM D-2084, mais 5 minutos a 150°C (302°F) numa pressão de 13,79 MPa (2000 libras por polegada quadrada). Tipicamente, a cura completou-se em cerca de 10 minutos. Removeu-se a folha de borracha curada resultante do molde e se manteve por 15 a 18 horas numa temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ [$(73,4 \pm 3,6)^{\circ}\text{F}$], e uma

umidade relativa de $(50 \pm 5)\%$ antes do teste de tangente de delta.

[074] Determinou-se tangente de delta @ 60°C seguindo ASTM D5992-96 em geometria de placa paralela usando um espectrômetro dinâmico de Rheometrics (RDS-II) em 1 Hertz e 2% de deformação. Os corpos de prova foram curados por $T_{90} + 10$ minutos. Os resultados de tangente delta @ 60°C estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 5. Formulação de banda de rodagem de pneu de passageiro modelo

Passe 1		
Etapa de programa de misturação	Adições	Peso, gramas
Polímeros	VLS 5228-2	502,0
	BR 1208	121,7
Sílica 1	Sílica	260,0
	X50-S	62,3
Sílica 2	Sílica	129,5
	Sundex 790	21,4
	Ácido esteárico	4,9
	Cera de parafina	7,3
	Subtotal	1109,1
Passe 2		
Etapa de programa de misturação	Adições	Peso, gramas
M/B - Aditivos	Mistura-padrão	1109,1
	Santoflex 13	9,7
	Óxido de zinco	12,2
	Subtotal	1131,0
Acabamento de laminação	Adições	Peso, gramas
	Mistura-padrão	1131,0
	Enxofre RM	6,8
	CBS Santocure	8,3
	DPG	9,7
	18 passes finais	
	Total	1155,8

Tabela 6. Resultados de tangente delta @ 60°C de formulação de formulação-modelo de banda de rodagem de pneu de carro de

passageiros.

	Ex. 1	Ex. 2	CE-1	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 4A	CE-2
Tg delta	0,132	0,131	0,144	0,141	0,142	0,134	0,159

[075] Ficou bem estabelecido que para aplicações de pneus a resistência ao rolamento corresponde à deformação numa determinada frequência e temperatura enquanto derrapagem ou aderência em piso é gerada pela resistência da superfície da estrada e movimento da borracha na ou próximo da superfície da banda de rodagem do pneu numa diferente frequência e temperatura. Uma vez que determinadas propriedades de pneus envolvem frequências que são muito elevadas para serem medidas, usa-se o princípio de equivalência tempo/temperatura para converter as condições reais de campo em temperatura e taxa mensurável em laboratório. Historicamente, a tangente delta tem sido a mais frequentemente usada como uma propriedade dinâmica relevante do material para processos de perda de energia histerética.

[076] Mostram-se os resultados de tangente delta (tg delta) a 60°C na Tabela 6. A análise destes resultados mostra o seguinte:

- Uma comparação dos resultados de tg delta para os Exemplos Comparativos CE-1 e CE-2 confirmam que o resultado esperado de aumento de área de superfície, por exemplo, aumento de área de superfície de CTAB, em microporosidade relativamente constante leva a aumento em propriedades histeréticas, isto é aumento de resistência ao rolamento que leva a redução de eficiência de combustível;
- Uma comparação dos resultados de tg delta para os Exemplos 1 e 2 com o Exemplo Comparativo CE-1 (bem como para

os Exemplos 3, 4 e 4A com o Exemplo Comparativo CE-2) mostra o resultado inesperado que aumentando microporosidade com uma amplitude relativamente estreita de distribuição de tamanhos de poros e concentração de silanol mínima leva a uma redução de propriedades histeréticas, levando dessa maneira a uma melhor eficiência de combustível numa dada quantidade de área de superfície (CTAB), que prevê um reforço constante, por exemplo, resistência à abrasão;

- Uma comparação dos resultados de tg delta para os Exemplos 3 e 4 com o Exemplo Comparativo CE-1 mostra o resultado inesperado de combinar aumento de área de superfície (CTAB) com aumento de microporosidade, uma amplitude relativamente estreita de distribuição de tamanhos de poros e uma concentração de silanol mínima, para prover iguais propriedades histeréticas (tal como mostrado por tg delta @ 60°C), que prevê igual resistência ao rolamento ou eficiência de combustível; e

- Uma comparação dos resultados de tg delta para o Exemplo 4A com o Exemplo Comparativo CE-1 mostra o resultado inesperado de combinar aumento de área de superfície (CTAB), que prevê um aumento em reforço, por exemplo, resistência à abrasão, com aumento de microporosidade, uma amplitude relativamente estreita de distribuição de tamanhos de poros e uma concentração de silanol mínima, para prover propriedades histeréticas menores (tal como mostrado por tg delta @ 60°C), que prevê menor/igual resistência ao rolamento ou melhor eficiência de combustível.

[077] Descreveu-se a presente invenção com relação a detalhes específicos de incorporações particulares da mesma. Entretanto, não se pretende que tais detalhes sejam

considerados como limitações da abrangência da invenção exceto na medida em que e na extensão que eles estejam incluídos nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Sílica precipitada, caracterizada pelo fato de ter os seguintes parâmetros físico-químicos: área de superfície de CTAB de 50-300 m²/g; razão BET/CTAB $\geq 1,3$; e amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros $\leq 3,5$ g nm/ml.
2. Sílica precipitada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter ainda os seguintes parâmetros físico-químicos: (a) índice Sears de 10-28 ml/5g; e (b) razão índice Sears/CTAB $\leq 0,16$ ml/5 m².
3. Sílica precipitada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os parâmetros físico-químicos serem: (c) área de superfície de CTAB de 150-250 m²/g; (d) razão BET/CTAB: 1,3-2,0; e (e) amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros de: 2,0-3,5 g nm/ml.
4. Sílica precipitada, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de ter ainda os seguintes parâmetros físico-químicos: (f) índice Sears de 15-25 ml/5g; e (g) razão índice Sears/CTAB de 0,08-0,16 ml/5 m².
5. Sílica precipitada, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de a área de superfície de CTAB ser de 180 a 220 m²/g, a razão BET/CTAB ser de 1,4 a 1,8, a amplitude relativa γ de distribuição de tamanhos de poros ser de 2,8 a 3,5 g nm/ml, e a razão índice Sears/CTAB ser de 0,12 a 0,15 ml/5m².
6. Composição de elastômero vulcanizado tendo uma carga para reforço, caracterizada pelo fato de a carga de reforço ser sílica precipitada tendo os parâmetros físico-químicos conforme definidos em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a sílica precipitada ser usada como a principal carga de reforço.

8. Pneu de estrada, tendo resistência ao rolamento reduzida, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção do pneu ser preparada com o elastômero vulcanizado conforme definido na reivindicação 6.

9. Pneu de estrada, de acordo com a reivindicação ~~128~~, caracterizado pelo fato de sua banda de rodagem ser preparada com o elastômero vulcanizado conforme definido na reivindicação 6.

10. Processo para preparar sílica precipitada microporosa, conforme definida na reivindicação 1, dito processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(a) introduzir uma solução aquosa de silicato de metal alcalino inicial num recipiente de reação, a solução de silicato de metal alcalino tendo uma alcalinidade AZ de 5 a 40 e uma temperatura de 20°C a menos que 100°C;

(b) adicionar no recipiente de reação, simultaneamente e com agitação, silicato de metal alcalino e agente de acidulação até o pH da mistura reagente resultante estar entre 9 e 9,7, a quantidade de silicato de metal alcalino nesta etapa (b) sendo de 1 a 6 vezes a quantidade presente na solução de silicato de metal alcalino inicial da etapa (a);

(c) terminar a adição de silicato de metal alcalino no reator;

(d) continuar a adição de agente de acidulação até o pH da mistura reagente estar entre 2,5 e 5;

(e) separar os sólidos de sílica precipitada da mistura reagente;

(f) lavar os sólidos de sílica precipitada recuperados até a condutividade do líquido de lavagem ser menor que 200000 S/m (2000 micro mhos/cm); e

(g) secar a sílica precipitada lavada.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o silicato de metal alcalino ser silicato de sódio, a alcalinidade da solução de silicato de sódio ser de 15 a ~~15~~25, o agente de acidulação ser ácido sulfúrico, e a temperatura da solução ser de 75°C a 95°C.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o silicato de metal alcalino e agente de acidulação serem adicionados simultaneamente por um período de 0,5 a 5 horas, numa razão volumétrica entre 5 e 25 partes de silicato de metal alcalino para 1 parte de agente de acidulação.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a temperatura e a alcalinidade AZ dos conteúdos do reator durante a adição simultânea do silicato de metal alcalino e agente de acidulação serem mantidas ~~substancialmente~~ na alcalinidade AZ inicial e temperatura por de 0,25 a 1,5 horas.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o silicato de sódio e ácido sulfúrico serem adicionados simultaneamente no reator por um período de ~~aproximadamente~~ 1,5 a 3 horas, e a razão volumétrica de silicato de sódio para ácido sulfúrico estar entre 10 e 18 partes de silicato de sódio para 1 parte de ácido sulfúrico, e a temperatura e alcalinidade AZ da mistura reagente durante a adição simultânea serem mantidas ~~substancialmente~~ na alcalinidade AZ e temperatura iniciais

por de 0,25 a 1,5 horas.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a sílica precipitada produzida ser separada da mistura reagente por filtração, lavada com água até a condutividade do líquido de lavagem ser menor de 50000 S/m a 100000 S/m (500 a 1000 micro mhos/cm), e a sílica precipitada lavada ser secada por secagem por aspensão.