



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

(11) PI 0914867-1 B1



(22) Data do Depósito: 23/07/2009

(45) Data de Concessão: 27/08/2019

(54) Título: MISTURA PADRÃO DE SÍLICA, SEU PROCESSO DE PREPARO, ARTIGO E PNEU

(51) Int.Cl.: C08J 3/20.

(30) Prioridade Unionista: 24/07/2008 US 61/135,882.

(73) Titular(es): INDUSTRIAS NEGROMEX, S.A. DE C.V.; COOPER TIRE & RUBBER COMPANY.

(72) Inventor(es): PETER J. WALLEN; CHRISTOPHER J. HARDIMAN; HOWARD A. COLVIN; GREGORY C. BOWMAN; JOSE EDUARDO ROJAS REYNA.

(86) Pedido PCT: PCT US2009004325 de 23/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/011345 de 28/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/12/2010

(57) Resumo: "MISTURA PADRÃO DE SÍLICA, SEU PROCESSO DE PREPARO, ARTIGO E PNEU". A presente invenção refere-se a um processo para fabricar mistura padrão de borracha cheio de sílica, usando sílica hidrofobizada com um agente de acoplamento de trimetóxi silano. Uma modalidade usa uma mistura de trimetóxi silanos, um ou mais dos quais reagem com borracha para ligar a sílica à borracha, e um ou mais dos quais não reagem com borracha, porém hidrofobizam a sílica. Sílica hidrofobizada é misturada com polímero de látex e incorporada à borracha durante coagulação do látex, que é preferivelmente coagulado com cloreto de cálcio. A presente invenção também proporciona um processo para fabricar os agentes de acoplamento de trimetóxi silano. Agentes de acoplamento de trimetóxi silano preferidos incluem dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) e tetrassulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila). Longo tempo de pré-vulcanização da mistura padrão de sílica inventiva permite que produtos de borracha, principalmente pneus, sejam compostos no comprimento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"MISTURA PADRÃO DE SÍLICA, SEU PROCESSO DE PREPARO,
ARTIGO E PNEU".**

Campo da Invenção

[001] Esta invenção refere-se a um processo para fabricar metóxi silanos, usando os metóxi silanos para hidrofobizar sílica, usando a sílica hidrofobizada em uma emulsão ou processo a úmido para fabricar uma mistura padrão de borracha cheio de sílica, e usando a mistura padrão de borracha em formulações de borracha, particularmente pneus.

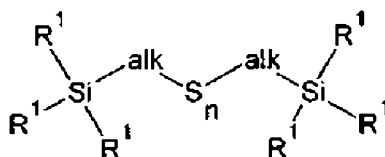
Antecedentes da Invenção

[002] Na fabricação de pneus e outros produtos de borracha, é desejável misturar sílica com um elastômero ou borracha para aperfeiçoar determinadas propriedades do elastômero. É bem conhecida a incorporação de sílica à borracha usando um processo de mistura a seco, onde um material é colocado sobre a superfície da sílica durante o processo de mistura para permitir que seja combinado com a borracha. Quando a sílica é revestida com tal agente, a sílica é referida como hidrofobizada e qualquer material usado para fabricar sílica hidrofobizada é um agente hidrofobizante. Compostos de silano foram desenvolvidos como agentes de hidrofobização. Processos para incorporar sílica à borracha usando os processos de mistura a seco têm sido eficazes, porém são demorados e de alta intensidade energética. Nos processos de mistura a seco, borracha, sílica, um silano e alguns dos ingredientes compostos são alimentados a uma misturador de borracha interno (Banbury), onde a sílica reage com o silano para forma um composto de mistura reacional. Esta passagem pode levar 10 minutos ou mais e reduzir muito a eficiência da operação de mistura. O processo de mistura requer uma grande quantidade de tempo e capital, despesas de operação e manutenção. Em adição, etanol do silano deve

ser removido na etapa de mistura ou em uma etapa de processamento a jusante. Instalações de mistura de borracha não são designadas para funcionar como fábricas de substâncias químicas e equipamento adicional deve ser instalado para ou isolar ou queimar o álcool de modo a alcançar padrões ambientais. O composto da mistura reacional é adicionalmente misturado em uma etapa de remoagem, onde etanol adicional pode ser removido e ingredientes de composto adicionais podem ser adicionados. Esta passagem, entretanto, é usada principalmente para melhorar a dispersão da sílica e reduzir a viscosidade Mooney do estoque. O estoque remoído é combinado com curativos em uma mistura final para produzir um composto de borracha adequado para uso em estoque de banda de rodagem de pneu.

[003] O tempo de pré-vulcanização é um parâmetro muito importante no processamento de borracha. O tempo de pré-vulcanização é um reflexo da capacidade total da borracha composta de ser termicamente processada sem vulcanização ou reticulação antecipada. Na medida em que a borracha começa a reticular, ela não pode mais ser extrusada e/ou formada em um artigo útil e, portanto, longos tempos de pré-vulcanização são desejáveis. Compostos de borracha com tempos de pré-vulcanização mais longos podem ser processados em temperatura mais alta e podem ser retrabalhados mais do que borracha com tempos de pré-vulcanização mais curtos. Compostos com tempos de pré-vulcanização mais longos podem melhorar de maneira significativa a produtividade da fábrica de pneus.

[004] A patente norte-americana nº 4.076.555, emitida para Thurn *et al.*, descreve silanos com a estrutura a seguir, que proporcionaram vulcanizados tendo propriedades físicas aceitáveis e comportamento de pré-vulcanização aceitável.



[005] Nesta estrutura, alk representa hidrocarbonetos divalentes de 1 a 18 carbonos, n é um número entre 2 e 4 e R¹ representa um grupo alcóxi. Alguns compostos de silano podem ter a capacidade de reagir com sílica, porém podem não necessariamente ser um bom agente de acoplamento, a menos que alguma parte da molécula também reaja com a borracha para ligar a sílica à borracha. O que distingue a classe de Thurn de compostos de silano como um agente de acoplamento é que compostos no grupo de Thurn têm a capacidade de reagir tanto com a sílica (através dos grupos trialcoxissilano) e reagir com a borracha (através dos grupos Sn).

[006] Thurn verificou que tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila) (TESPT) era particularmente útil como um agente de acoplamento na secagem de sílica e borracha combinadas. Thurn comparou vulcanizados feitos com esta classe de compostos a vulcanizados feitos com γ-mercaptopropil trimetioxissilano (MPTMS), que é descrito na Patente Belga 760.099, e verificou que, embora ambos proporcionem vulcanizados aperfeiçoados, o composto feito com γ-mercaptopropil trimetioxissilano tinha um tempo de pré-vulcanização muito baixo. Isto torna o processamento da borracha verde difícil, se não impossível, durante operações a jusante devido à vulcanização prematura.

[007] A conclusão de Thurn com relação ao efeito de silanos com grupos mercapto terminais sobre o tempo de pré-vulcanização também foi verificada por Poh e Ng, que verificaram que silanos terminados com um grupo mercapto (especificamente mercaptopropil trimetioxissilano) eram mais "scorchy" em compostos de borracha natural do que silanos, tal como dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila), que

não continha um grupo mercapto terminal. Veja Poh e Ng, "Effect of silane coupling agents on the Mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound," European Rubber Journal, Volume 34, edição 7, Julho de 1998, pp. 975-979. Assim, seria esperado que agentes de acoplamento com base em uma estrutura contendo um grupo mercapto terminal fossem mais "scorchy" se usados como um agente de hidrofobizante em mistura padrão de sílica.

[008] Em vez de misturar sílica à borracha no processo de misturar a seco, sílica pode ser incorporada à borracha em uma quantidade concentrada para formar uma mistura padrão de borracha cheio de sílica, que pode então ser misturado com borracha para dispersar a sílica a uma concentração desejada em um produto final. Uma mistura padrão de sílica-borracha é uma combinação de enchimento e polímero e, opcionalmente, outros ingredientes de composição, tal como óleo de processo e outros materiais inertes. Existe uma série de misturas padrão de negro de carbono comercialmente disponíveis em matrizes poliméricas, especialmente borracha de estireno-butadieno (SBR) em emulsão. Apesar de muitos esforços ao longo dos anos, não há mistura padrão de sílica comercial correspondente. Uma série de problemas impediu a comercialização bem-sucedida de mistura padrão de sílica-borracha. Alguns dos problemas com uma mistura padrão de sílica se referem à falta de interação da sílica com polímeros não-polares, tal como ABR. Para desenvolver uma mistura padrão de sílica bem sucedido, duas coisas são desejadas: 1) tratamento da superfície com um agente para tornar a sílica mais compatível com a borracha, que é o processo de hidrofobizar a sílica, e 2) uma vez ligado à sílica, o agente deve ser capaz de interagir com o sistema de cura da borracha para ligar a borracha à sílica durante a cura.

[009] Borracha pode ser feita em uma emulsão ou processo a úmido em água ou em um processo de solução em um solvente orgâ-

nico. Sílica é adicionada ao processo em que a borracha é feita para fabricar uma mistura padrão de sílica-borracha. Um problema na fabricação de uma mistura padrão de sílica é quando sílica não-tratada é adicionada a uma emulsão de SBR (a emulsão ou processo a úmido) ou a uma solução de SBR em um solvente orgânico (o processo de solução), a sílica não se incorpora completamente ao polímero e se separa como finos quando coagulada. Esses finos não apenas reduzem o valor da mistura padrão, mas também causam um problema de processamento em que os finos devem ser descartados ou reciclados. Tem havido uma série de esforços para aumentar a interação da sílica com polímeros não-polares, de modo que uma mistura padrão de sílica possa ser obtido. No caso de mistura padrão de sílica em solução, a patente norte-americana nº 7.307.121, emitida para Zhang, ensina tratar a sílica em um solvente aquoso com um mercaptossilano e um agente de acoplamento de silano, tal como dissulfeto de bis(trietoxissililpropila) (TESPT), que é tipicamente usado para compostos de banda de rodagem de sílica, então combinar a sílica tratada a uma solução orgânica da SBR. Isto reduz a perda de sílica no esgotamento a vapor do cimento de polímero. Uma ampla variedade de silanos pode ser usada neste processo, visto que a sílica reage diretamente com o silano para hidrofobizar a sílica. Os silanos têm uma parte reativa que liga a sílica à borracha na vulcanização.

[0010] No processo de mistura padrão de sílica a úmido, as patentes norte-americanas 3.686.219, 3.694.398, 3.689.451, 3.689.452, 3.700.690, 3.716.513 e 3.840.382, emitidas para Burke e incorporadas por referência, ensinam como usar uma dispersão aquosa de pigmento de sílica alcalina nunca seco ou uma mistura de uma dispersão aquosa de pigmento de sílica alcalina nunca seco e negro de carbono para fazer uma dispersão desses filtros em uma matriz de borrachas a níveis de menos do que 100 partes de enchimento por 100 partes de

borracha (phr). Para melhorar a interação entre polímero e enchimento, que é para hidrofobizar a sílica, Burke tratou a sílica com o sal de um ácido carboxílico, aminas ou derivados de ácido carboxílico de aminas. Esta hidrofobização torna não-polar a superfície polar da sílica e permite à sílica hidrofobizada ser incorporada ao polímero não-polar. Com a sílica hidrofobizada, Burke foi capaz de preparar misturas padrão onde toda a sílica foi incorporada ao polímero e nenhuma sílica permaneceu no soro após coagulação do látex e da sílica. Estes agentes hidrofobizantes, entretanto, não interagem de maneira eficaz com o sistema de cura para ligar a sílica à borracha e, assim, propriedades relativamente pobres de vulcanizado foram obtidas.

[0011] A patente norte-americana 5.763.388, emitida para Lightsey *et al.*, descreve um processo para incorporar sílica a um látex de borracha em um processo a úmido (emulsão) para fabricar borracha. Lightsey trata a sílica com um agente de acoplamento de composto de organossilício em suspensão aquosa para formar uma sílica compatibilizada, que é adicionada a um látex de borracha que é coagulado, seco e recuperado como uma mistura padrão de borracha impregnado com sílica. Em Lightsey, um γ -mercaptopropil trimetioxissilano foi dissolvido em uma solução acídica de água/isopropanol. A solução foi usada para hidrofobizar sílica, que foi então usada para fabricar a mistura padrão de sílica. Embora nenhum dado de composição seja provido, com base no trabalho de Thurn, seria esperado que a mistura padrão feito usando o procedimento de Lightsey fosse "scorchy", visto que o agente hidrofobizante que Lightsey usou foi o mesmo que Thurn verificou como sendo "scorchy". Um outro problema com o processo descrito na patente '388 de Lightsey é que uma quantidade substancial de álcool foi usada para dissolver o composto de silano, o que requer um custo substancial para recuperar ou descartar o álcool. No exemplo 1 de Lightsey, 55,1 g do γ -mercaptopropil trimetioxissilano foram

dissolvidos em 27 g de isopropanol; 1,1 g de ácido acético glacial e 27 g de água, assim o sistema de solvente consistiu em 50% de álcool, que deve ser descartado ou recuperado. Ainda nos exemplos 2 e 4 de Lightsey, o sistema de solvente consistiu em 50% de álcool. Portanto, o composto de silano que Lightsey verificou trabalhar bem para dispersar sílica em borracha exigiu uma grande quantidade de álcool, o que requer um alto custo para remover o álcool do soro de látex para reciclagem ou um alto custo no tratamento de águas residuais.

[0012] Uma borracha impregnada com sílica com uma boa segurança de pré-vulcanização pode ser feita usando silanos que são insolúveis em água ou insolúveis em misturas de água/álcool, porém os processos da técnica anterior usam um ou mais tensoativos, o que complica o processo. Existem etapas de transferência de massa adicionais durante o processo de hidrofobização, especificamente para a dispersão do silano através da água na sílica, o que pode causar uma hidrofobização não-uniforme. Em adição, os tensoativos podem interagir com a superfície da sílica, o que pode ter um efeito prejudicial sobre as propriedades da mistura padrão de sílica final. Um exemplo de tal processo pode ser encontrado na Patente norte-americana nº 6.713.534, emitida para Goerl *et al.* Goerl usou um silano comum que é usado em sílica de mistura a seco, tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila), o que, como Thurn mostrou, proporciona segurança de pré-vulcanização adequada. O problema com o processo de Goerl é que ele é complicado e requer ingredientes adicionais, o que pode afetar de maneira adversa a performance geral do produto.

[0013] Continua a existir uma necessidade de um processo de mistura padrão de sílica a úmido, em que a mistura padrão possa ser economicamente fabricado, interaja de maneira eficaz com um sistema de cura para ligar a sílica à borracha e produza um vulcanizado com propriedades aceitáveis.

Sumário da Invenção

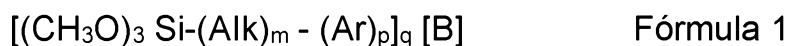
[0014] Esta invenção proporciona, em uma modalidade, um processo para o preparo de mistura padrão de sílica usando um processo a úmido, onde a sílica é totalmente hidrofobizada e o produto resultante tem excelente segurança de pré-vulcanização quando curado em compostos de borracha. Adicionalmente, esta invenção proporciona um processo para preparar silanos adequados para tal processo. Um aspecto da presente invenção é o uso de metóxi silanos específicos para hidrofobizar a sílica, de modo que a hidrofobização proporciona uma sílica hidrofobizada que pode ser essencialmente completamente incorporada aa mistura padrão sem nenhuma perda de sílica. Agentes de acoplamento de silano, ou seus produtos de reação com água, de acordo com a presente invenção, são solúveis em misturas de álcool/água contendo pelo menos cerca de 70% de água. Mistura padrão de sílica feito de acordo com esta invenção pode ser usado em composições de borracha sem problemas de pré-vulcanização.

[0015] Em uma modalidade, uma pasta fluida de sílica em água, ou em uma solução de água e um solvente orgânico contendo cerca de 70% de água é tratada com um metóxi silano, ou uma mistura de metóxi silanos, para dar uma sílica hidrofobizada. A sílica hidrofobizada é combinada com látex, e opcionalmente com outros ingredientes de composição, tal como óleos de processamento, antes da coagulação. A mistura pode ser coagulada usando agentes de coagulação convencionais para formar uma borracha residual, e cloreto de cálcio é um agente de coagulação preferido. O resíduo é preferivelmente desidratado e preferivelmente seco para formar uma mistura padrão de sílica.

[0016] Em uma outra modalidade, a mistura padrão de sílica resultante é misturado com outros ingredientes usados em composição de borracha e vulcanizados para dar artigos de borracha, especialmente

pneus. O metóxi silano, ou mistura de metóxi silanos, usado na mistura padrão de sílica é escolhido para proporcionar boa segurança de pré-vulcanização quando usado com sistemas de cura convencionais no artigo de borracha final.

[0017] Em uma modalidade, esta invenção proporciona um silano ou produto de reação de silano solúvel em água ou solúvel em água/álcool, onde a mistura de água/álcool contém pelo menos cerca de 70% de água, e onde o silano ou produto de reação de silano solúvel é capaz de hidrofobizar sílica e proporcionar segurança de pré-vulcanização. Verificou-se que silanos substituídos com metóxi com a estrutura mostrada abaixo como Fórmula 1 hidrofobizam com êxito a sílica em um processo a úmido para mistura padrão de sílica e proporcionam excelente segurança de pré-vulcanização:



[0018] em que

[0019] B é -SCN, R-C(=O)S, (se q = 1) ou Sx (se q = 2);

[0020] R é um grupo alquila contendo 1 a 8 carbonos;

[0021] M é 0 ou 1; p é 0 ou 1; m+p = 1; q = 1 ou 2;

[0022] Ar é um radical arileno tendo de 6 a 12 átomos de carbono;
e

[0023] X é um número de 2 a 8; e

[0024] Onde o silano ou seu produto de reação com água é substancialmente solúvel em misturas de álcool/água contendo pelo menos cerca de 70% por peso de água.

[0025] Em uma modalidade, estes agentes de acoplamento de metóxi silano são misturados com metóxi silanos que não são reativos com borracha durante a vulcanização, e os agentes de acoplamento de silana misturados são usados para hidrofobizar a sílica. Os outros metóxi silanos, que não são capazes de interagir com a borracha, ajudam a eficazmente hidrofobizar a sílica. Estes trimetóxi silanos usados

na mistura são representados por $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ -alquila, onde alquila é um radical hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada contendo 1 a 6 carbonos. Usando uma combinação do agente de acoplamento de trimetóxi silano e o trimetóxi silano opcional, é possível controlar propriedades da mistura padrão, tal como pré-vulcanização e viscosidade de Mooney.

[0026] Em um outro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para fazer um agente de acoplamento de trimetóxi silano, que inclui uma etapa de adicionar metanol a um reator; adicionar $\text{Si}(\text{Hal})_3\text{-Alk-Hal}$ ou $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{-Alk-Hal}$ ao reator, em que Hal é flúor, cloro, bromo ou iodo, e em que Alk é um radical alquila bivalente tendo 1 a 4 átomos de carbono; adicionar enxofre e um hidrossulfeto da fórmula MeSH ao reator, em que Me é um metal selecionado a partir do grupo que consiste em amônio, um átomo de metal alcalino, um equivalente de um metal alcalino-terroso e zinco; assegurando que o teor de água no reator é baixo; e formar um agente de acoplamento de trimetóxi silano tendo a estrutura $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-Alk-S}_x\text{-Alk-Si}(\text{OCH}_3)_3$, onde x é um número de 2 a 8, e onde o agente de acoplamento de trimetóxi silano é solúvel em uma solução de água e álcool que compreende pelo menos cerca de 70 por cento por peso de água. O metanol de preferência atende às especificações para o Grau AA Federal US. O teor de água do metanol é preferivelmente abaixo de cerca de 500 ppm e é mais preferivelmente abaixo de cerca de 250 ppm e é ainda mais preferivelmente abaixo de cerca de 100 ppm. O MeSH é preferivelmente seco a 1% de água ou menos.

[0027] Outras modalidades e vantagens da presente invenção se tornarão aparentes para aqueles versados na técnica após uma revisão da descrição detalhada a seguir de modalidades exemplares da invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

[0028] A presente invenção proporciona, em uma modalidade, um processo para fabricar metóxi silanos que são úteis para hidrofobizar sílica, em uma outra modalidade, um processo para usar a sílica hidrofobizada em uma emulsão ou processo a úmido para fabricar mistura padrão de borracha cheio de sílica, e, em uma outra modalidade, um processo para usar a mistura padrão de sílica para fabricar produtos de borracha, particularmente um processo para fabricar pneus. A descrição a seguir irá primeiro considerar compostos de silano, particularmente métodos para fabricar compostos de silano que podem ser usados para hidrofobizar sílica de tal modo que, finalmente, um produto de borracha pode ser fabricado de maneira vantajosa. Um processo para fabricar sílica e para hidrofobizar a sílica será descrito. Um processo para fabricar borracha e incorporar sílica à borracha para fabricar uma mistura padrão de borracha cheio de sílica será descrito, e um processo para fabricar produtos de borracha usando a mistura padrão de borracha cheio de sílica será descrito.

Compostos de Silano

[0029] Exemplos de compostos de silano úteis nesta invenção incluem 3-octanoiltio-1-propiltrimetoxissilano, que pode ser preparado a partir do trietoxissilano correspondente que está comercialmente disponível por Momentive Performance Materials (187 Danbury Rd., Wilton CT, 06897, US); dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPD), que pode ser preparado usando o procedimento delineado na Patente norte-americana nº 5.440.064, emitida para Agostini *et al.* e incorporado por referência, e tetrassulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPT), que pode ser preparado usando o procedimento delineado na patente norte-americana nº 4.072.701, emitida para Pletka *et al.* e incorporada por referência. Compostos de silano preferidos para a presente invenção incluem, mas não estão limitados a, dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPD) e tetrassulfeto de bis-(3-

trimetoxissililpropila) (TMSPT). Uma das características importantes destes compostos de silano para a presente invenção é que eles, ou seu produto de reação com água, são substancialmente solúveis em misturas de álcool/água contendo pelo menos cerca de 70% de água, preferivelmente pelo menos cerca de 80% de água, mais preferivelmente pelo menos cerca de 90% de água e ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 95% por peso de água. Verificou-se que se os compostos de silano não são solúveis em no mínimo cerca de 70% por peso de água e no máximo cerca de 30% por peso de álcool, o composto de silano não irá eficazmente hidrofobizar a sílica. A consequência de não eficazmente hidrofobizar a sílica é que a sílica não é totalmente incorporada aa mistura padrão de borracha cheio de sílica, resultando em uma composição de mistura padrão que é incorreta e não atende às especificações; sílica perdida no processo, o que aumenta os custos com matéria-prima; e custos adicionais associados com o descarte da sílica residual que foi perdida no processo.

[0030] Embora a patente '064 de Agostini ensine um processo para fabricar TMSPD que é muito eficaz em laboratório, ele não é comercialmente viável. O processo produz uma quantidade estequiométrica de dióxido de manganês, que deve ser descartado como um produto residual. Portanto, tanto de um ponto de vista econômico quanto ambiental, o processo não deve ser usado industrialmente. A patente '064 também é limitada a TMSPD e não pode ser usada para TMSPT. A patente '701 de Pletka pode ser usada, em teoria, para fabricar qualquer material.

[0031] Em princípio, existem três abordagens para fabricar TMSPD. Na abordagem usada na patente de '701 de Pletka, um clorossilano é reagido com enxofre e um hidrossulfeto de modo a produzir o TMSPD com um comprimento de cadeia de enxofre médio de 2. Uma segunda abordagem seria usar qualquer método padrão para fa-

bricar um dissulfeto a partir de 3-mercaptopropil trimetóxi silano. Uma lista de métodos padrão para fabricar dissulfetos pode ser encontrada em uma dissertação de S. Uemura em *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7; B Trost e I. Fleming Eds.; 1991, p 757 ff. Os métodos incluem oxidação com oxigênio molecular, oxidação com diversos peróxidos, oxidação com halogênios e reação com sulfóxidos, tal como dimetilsulfóxido. Todos esses métodos, entretanto, não podem ser usados com 3-mercaptopropil trimetóxi silano, e aqueles versados na técnica terão que escolher um método adequado. Deve ser tomado cuidado para evitar água na síntese, visto que causaria hidrólise do TMSPD e subsequente condensação. Além disso, se houver qualquer quantidade mínima de hidrólise, condições básicas deverão ser evitadas porque isso irá aumentar muito a taxa de condensação. Finalmente, o terceiro método de preparo de TMSPD seria a transesterificação de outros silil éteres, tal como TESPd, com um catalisador de transesterificação adequado.

[0032] Silanos com pureza suficiente para hidrofobizar sílica para uso em mistura padrão de sílica, que atende às necessidades comerciais, não foram descobertos por estes inventores na técnica anterior. Pletka ensina na patente norte-americana nº 4.072.701 que compostos de organossilício contendo enxofre da fórmula Z-Alk-Sx-Alk-Z, onde Z pode ser (entre outros grupos) $-\text{Si}(\text{R}_2)_3$, onde R_2 é um alcóxi de 1 a 8 átomos de carbono, podem ser preparados, os quais são úteis nesta invenção. Esta classe de composto é feita reagindo-se um composto com a fórmula Y-Alk-Hal, onde Y pode ser $-\text{Si}(\text{Hal})_3$ e onde Hal é flúor, cloro, bromo ou iodo, com pelo menos um composto da fórmula R_3OH , onde R_3 é alquila de 1 a 8 átomos de carbono (entre outros grupos), e com um hidrossulfeto da fórmula MeSH, onde Me é um metal selecionado a partir do grupo que compreende amônio, um átomo de metal alcalino ou um equivalente de um metal alcalino-terroso, e com enxofre.

fre, preferivelmente na presença de pelo menos um solvente orgânico. Embora Pletka mencione que é "vantajoso realizar a reação ao mesmo tempo excluindo ar e/ou água (umidade) para suprimir a formação de subprodutos" (coluna 2, linha 27), os inventores descobriram que compostos de organossilício contendo enxofre feitos de acordo com o processo de Pletka não resultam consistentemente em um produto aceitável. Parte do problema com o procedimento de Pletka pode ser a água nas matérias-primas. Tipicamente, o solvente álcool irá pegar umidade se manuseado na ar, e ainda sério é o estado natural do hidrossulfeto de sódio, que pode conter 30% de água de hidratação. Pletka não menciona qualquer pré-tratamento de seus reagentes.

[0033] A presente invenção proporciona, em uma modalidade, um aperfeiçoamento para o processo ensinado na patente '701 de Pletka para fabricar compostos de silano, tal como dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) e tetrassulfeto de bis-(3-trimetóxi-sililpropila). No processo de Pletka, 3-cloropropil triclorossilano é reagido com um leve excesso de um álcool para formar 3-cloropropil trialcóxi silano e cloreto de hidrogênio. O trialcóxi silano resultante é tratado com um hidrossulfeto de metal e enxofre em um solvente de álcool para dar polissulfeto de bis-(3-trialcóxi sililpropila) e um sal de cloreto de metal. De maneira alternativa, é possível começar com os 3-cloropropil trialcóxi silanos e reagir o mesmo com o hidrossulfeto de metal e enxofre em álcool para dar polissulfeto de bis-(3-trialcóxi sililpropila). O produto é separado do sal e espera-se que seja adequado para uso como um agente de acoplamento para compostos de sílica misturados a seco. O problema com este procedimento para fabricar silanos para mistura padrão de sílica é que quantidades muito pequenas de água no solvente de álcool usado para as reações ou umidade arrastada no hidrossulfeto de sódio pode levar à condensação suficiente antes do isolamento do produto de modo que o produto não pode ser usado para fabricar

mistura padrão de sílica. Verificou-se que usando o procedimento de Pletka para fabricar TMSPD e sem tomar precauções adicionais exceto as mencionadas na patente '701 de Pletka, o silano de TMSPD resultante não poderia ser usado para fabricar mistura padrão de sílica. Os resultados destes testes estão mostrados em um Exemplo Comparativo abaixo.

[0034] Esta reação foi adicionalmente estudada, e a reação foi monitorada usando Cromatografia Líquida de Alta Pressão. Uma tentativa de duplicar o procedimento de Pletka para TMSPD usando reagentes conforme recebidos da fabricante mostrou que TMSPD foi fabricado na síntese, porém foi decomposto na medida em que a reação continuou. O teor de água das matérias-primas a seguir foi medido usando o método de Karl-Fisher: verificou-se que cloreto de 3-[(trimetoxissilil) propila] contém menos do que 10 ppm de água; o enxofre continha cerca de 1% por peso de água; metanol anidro continha menos do que 10 ppm de água, porém o hidrossulfeto de sódio continha cerca de 32% por peso de água. Devido à quantidade de água nas matérias-primas, é duvidoso se o procedimento de Pletka usado com uma matéria-prima de trimetóxi silano pode ser usado para fabricar metóxi silanos de alta pureza, a menos que etapas sejam realizadas para remover a maior parte da umidade das matérias-primas. Verificou-se que, se o procedimento de Pletka é modificado de tal forma que o nível de água no solvente e outras matérias-primas é mantido baixo de modo a haver pouca condensação, ou se um agente de interrupção de cadeia é usado, a quantidade de condensação será limitada depois que a água restante tiver reagido, e um composto de silano pode ser produzido, a partir do qual a mistura padrão de sílica pode ser preparado com êxito. Manter os reagentes secos impede a reação com água e subsequente condensação, desse modo qualquer método para garantir que o solvente está seco no reator e durante a reação, e

que o hidrossulfeto de metal está seco antes da reação, deve ser eficaz. Se água estiver presente, um agente de interrupção de cadeia irá reagir com os hidróxi silanos bifuncionais intermediários, os quais são derivados do metóxi silano desejado, e interromper a condensação antes de alcançar um estágio em que não haja mais solúvel em um sistema de solvente aquoso contendo cerca de 70% de água, tornando o silano não mais adequado para mistura padrão de sílica.

[0035] Existe uma série de métodos aceitáveis para secar os reagentes para esta reação, e alguns estão listados em *Purification of Laboratory Chemicals* 3ª Ed. de D. Perrin e W. Armarego. Metanol, por exemplo, pode ser seco e purificado por destilação fracional a um nível de umidade de 100 ppm. Se uma redução de umidade adicional é desejada, o metanol pode ser passado através de um leito de peneiras moleculares de 4 Angstrons. Enxofre pode ser aquecido a mais do que 100° em uma atmosfera inerte para secar o material. Hidrossulfeto de sódio pode ser seco passando-se uma corrente de gás inerte seco sobre o material úmido e cuidadosamente armazenando o produto seco de modo a evitar ganho de umidade. 3-mercaptopropil trimetóxi silano será tipicamente seco (menos do que 100 ppm de água) e pode ser usualmente usado conforme recenido.

[0036] Desse modo, a presente invenção também proporciona um aperfeiçoamento no procedimento de Pletka compreendendo: 1) secar o hidrossulfeto de metal MeSH em certa medida, preferivelmente a cerca de 1% de umidade e 2) tratar a mistura da reação antes ou durante adição das matérias-primas de trialcóxi silano com uma substância química com uma composição consistindo em:



[0037] em que X é um grupo reativo tal como flúor, cloro, bromo, iodo ou CH₃-O, R é alquila ou arila e n é um número inteiro entre 1 e 4. Este material pode ser adicionado à mistura reacional antes da adição

das matérias-primas, de modo que o nível de água na mistura reacional antes da adição do trialcóxi silano é suficientemente baixo que silano sulfurado resultante pode ser usado com êxito para preparar mistura padrão de sílica. De maneira alternativa, se o $\text{SiX}_n\text{R}_{(4-n)}$ é monofuncional, significando limitado a $n=1$, então este agente pode ser adicionado com os outros reagentes quando fabricando o agente de acoplamento de metóxi silano. Neste caso, toda água restante pode ou reagir com o $\text{SiX}_n\text{R}_{(4-n)}$, ou mais provavelmente reagir com o hidróxi silano produzido através da reação de toda água no reator com o metóxi silano desejado. Isto limitaria de maneira significativa o peso molecular de qualquer produto de acoplamento e melhoraria a solubilidade do produto resultante em 70/30 água/álcool em relação a um produto de reação que não teve nenhum elemento de interrupção de cadeia. Se o metóxi silano resultante é solúvel em misturas de água/álcool contendo cerca de 70% por peso de água, então a reação foi bem sucedida no preparo de um silano que pode ser usado para hidrofobizar a sílica para uso em um processo de mistura padrão de sílica úmido.

[0038] Exemplos de $\text{SiX}_n\text{R}_{(4-n)}$ incluem, mas não estão limitados a, clorotrimetilsilano, clorotrietilsilano, clorotripropilsilano, bromotrimetilsilano, bromotrietilsilano, bromotripropilsilano, fluorotrimetilsilano, metoxitrimetilsilano, metoxitrietilsilano, metoxitripropilsilano, clorotrimetilsilano, diclorodimetilsilano, triclorometilsilano, tetraclorossilano, bromotrimetilsilano, dibromodimetilsilano, tribromometilsilano, tetrabromossilano, metoxitrimetilsilano, dimetoxidimetilsilano, trimetoximetilsilano e tetrametoxissilano. Misturas de tais compostos também podem ser usadas. Este aperfeiçoamento pode ser usado no preparo de tais silanos onde as matérias-primas são Y-Alk-Hal , onde Y é $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Devem ser usadas condições de reação e reagentes secos o suficiente para garantir que pouca ou nenhuma condensação do silano desejado ocorra devido à umidade indesejada, ou limitar a quantidade de con-

densação que ocorre escolhendo-se um $\text{SiX}_n\text{R}_{(4-n)}$ monofuncional que irá limitar o grau de condensação, de modo que o silano resultante é solúvel em misturas de água/álcool contendo cerca de 70% por peso de água. Entretanto, verificou-se que uma menor quantidade de água parece ser necessária para fabricar um composto de silano porque foi verificado que reagentes completamente secos não produziram o silano sulfurado desejado.

[0039] Verificou-se que os silanos que Lightsey prefere na patente norte-americana nº 5.763.388, tal como dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila) (TESPD), quando empregados usando o procedimento delineado na patente '388, não produzem uma sílica hidrofobizada adequada para uma mistura padrão de sílica devido à baixa solubilidade em água. Veja Exemplo Comparativo 2 e Tabela 4 abaixo. Lightsey reivindica uma ampla faixa de silanos, porém, em geral, seria esperado que os silanos tivessem baixa solubilidade em uma mistura de álcool/água contendo cerca de 70% de água. O relatório descritivo de Lightsey afirma "representantes dos agentes de acoplamento que atribuem compatibilização aos polímeros naturais e sintéticos são aqueles dos grupos que consistem em trialquilsilanos, dialquilsilanos, trialquilalcoxissilanos, trialquilhalossilanos, dialquilalcoxissilanos, dialquildialcoxissilanos, dialquilalcoxihalossilanos, trialquilsilanols, alquiltrialcoxissilanos, alquildialcoxissilanos, alquildialcoxihalossilanos e monoalquilsilanos, em que o grupo alquila é um hidrocarboneto C1 a C18 linear, cíclico ou ramificado ou combinações dos mesmos, e em que, para algumas modalidades particulares, um ou dois grupos alquila podem ser substituídos com um grupo fenila ou benzila ou um a dois grupos alquila podem ser substituídos com um grupo alquila substituído com fenila, benzila ou alcóxi." Coluna 6, linhas 8-22. Entretanto, a literatura química claramente ensina que nenhum desses silanos é esperado ser solúvel em água. Por exemplo, em "Silane Coupling Agen-

tes" de Edwin Plueddemann, à página 51, afirma-se que "o limite de solubilidade de RSi(OH)_3 (o produto de hidrólise do silano) em água é um grupo alifático com 6 carbonos ou um grupo aromático com 7 carbonos. Outros grupos organofuncionais hidrofílicos aumentam a solubilidade em água conforme esperado".

[0040] O processo de dissolução de um alcóxi silano em água é complexo. Embora não se deseje estar ligado à explicação teórica do fenômeno, os metóxi silanos são mais provavelmente hidrolisados nos hidróxi silanos correspondentes, os quais são muito mais solúveis em água do que o material de partida. Os hidróxi silanos são conhecidos por condensar entre si para formar compostos de cadeia longa, os quais não são tão eficazes na hidrofobização da sílica. Assim, para fins de preparo de uma mistura padrão de sílica usando um processo aquoso, o silano ou seu produto de reação com água deve ser solúvel em água ou em uma mistura de água/álcool contendo cerca de 70% de água durante o processo de hidrofobização e antes do processo de condensação.

[0041] Esta invenção proporciona um processo para fabricar esses silanos, os quais são adequados para mistura padrão de sílica, com base na adição de compostos para ou limitar o grau de condensação reagindo com produtos de condensação precoce ou garantindo que o solvente e reagentes estejam secos antes da adição dos reagentes usados por Pletka na patente norte-americana nº 4.072.701. Visto que os solventes de álcool inferior usados por Pletka podem prontamente absorver água antes de serem usados na reação e os hidrossulfetos de metal podem conter tanta umidade quanto 35% em seu estado comum, a umidade pode levar à condensação do produto de alcóxi silano resultante, o que pode afetar de maneira adversa sua capacidade de hidrofobizar sílica. De fato, o simples manuseio dos solventes de álcool inferior em ar úmido antes da reação pode levar à absorção de

água suficiente para fazer com que o silano resultante seja inadequado para mistura padrão de sílica devido a reações de condensação. Isso será menos um problema com os materiais de partida de triclorossilano usados em todos os exemplos de Pletka, visto que o triclorossilano é esperado reagir com água, porém este é um problema maior quando usando um material de partida de trimetoxissilano, o qual Pletka também reivindica, mas não usou em seus exemplos. Um material de partida de clorossilano irá reagir com qualquer água presente nas matérias-primas para secar o sistema reacional. Embora Pletka reivindique trialcoxissilanos como materiais de partida, ele não proporcionou exemplos para uso de trialcoxissilanos como materiais de partida. Se houver água em um material de partida de trimetóxi silano, Pletka terá hidrólise e condensação. Se houver água em material de partida de trietóxi silano, Pletka pode ser capaz de conduzir a reação e isolar o produto antes de haver condensação, porque os etóxi silanos são hidrolisados muito mais lentamente do que os metóxi silanos. Visto que a presente invenção requer metoxissilanos, o procedimento de Pletka conforme escrito não tem valor, a menos que matérias-primas relativamente secas sejam usadas.

[0042] Esta invenção se baseia, em parte, na surpreendente descoberta de que etóxi silanos convencionais tipicamente usados na indústria de borracha para misturar a seco sílica em borracha não podem eficazmente ser usados para hidrofobizar sílica em processo de mistura padrão a úmido sem ingredientes adicionais caros. Por exemplo, uma comparação da solubilidade em água do mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS) o do mercaptopropiltriethoxissilano (MPTES) mostra que o trimetossilano é solúvel, enquanto o etoxissilano é insolúvel. (Veja Tabela 4 abaixo.) Os metóxi silanos desta invenção são eficazes para tanto eficazmente hidrofobizar a sílica quanto proporcionar uma mistura padrão com boa segurança de pré-vulcanização. Eles

são escolhidos para proporcionar a solubilidade em água necessária para hidrobobização e a vantagem de segurança de pré-vulcanização.

[0043] Deve ser notado que os metóxi silanos desta invenção não são tipicamente usados na indústria da borracha para mistura a seco de sílica porque metanol tóxico é liberado durante o processo de mistura. De fato, os metoxissilanos adequados para a indústria da borracha são difíceis de encontrar comercialmente, provavelmente porque a demanda é baixa porque vapor de metanol tóxico é liberado durante a mistura Banbury. Os etóxi silanos correspondentes são usados em mistura a seco porque o subproduto do processo de mistura é etanol inofensivo. Na etapa de hidrofobização do processo de mistura padrão de sílica visado aqui, o metanol é liberado durante tratamento da solução aquosa do silano com a sílica. Ele pode, portanto, ser isolado por destilação ou tratado usando processos de tratamento de águas residuais convencionais. Não deve haver liberação de metanol durante a mistura da mistura padrão de sílica fabricado com esses silanos.

[0044] Uma outra característica importante dos silanos desta invenção é que eles proporcionam segurança de pré-vulcanização superior. Os detalhes de proteção de pré-vulcanização de compostos de borracha são mais amplamente discutidos por James Mark e Erman Burack, "Science and Technology of Rubber", 3ª edição, capítulo 7. Uma citação desta referência, entretanto, mostra a significância desta invenção. "A importância do controle de pré-vulcanização não pode ser muito enfatizada..." (p. 340).

[0045] Uma diferença no comportamento de pré-vulcanização de silanos usados na presente invenção e mistura padrão de sílica fabricados com os procedimentos da técnica anterior está ilustrada nas Tabelas 1 e 2 abaixo. Nas Tabelas 1 e 2, uma mistura padrão de sílica (SMB) usando mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS) descrito na patente norte-americana nº 5.763.388, emitida para Lightsey, foi pre-

parado e comparado a uma mistura padrão de sílica da presente invenção. Os dados mostram que a mistura padrão feito usando o procedimento de Lightsey é mais "scorchy" (20,2 minutos versus 44,5 minutos para um aumento de cinco pontos na viscosidade de Mooney a 135 °C) do que a mistura padrão feito de acordo com a presente invenção. Em uma fábrica de pneus, este tempo de pré-vulcanização adicional proporciona uma vantagem significativa, visto que borracha com um tempo de pré-vulcanização maior pode processada a uma temperatura mais alta, assim melhorando a produtividade. Resíduos de extrusão podem ser colocados novamente em material de retrabalho, sem a formação de massa curada no material reciclado, reduzindo assim a quantidade de borracha residual produzida na fábrica. A borracha residual resulta da história de calor continuado em composto de borracha que foi processado diversas vezes através de retrabalho. Visto que o tempo de pré-vulcanização é reduzido, menos trabalho pode ser colocado no estoque antes que bateladas inteiras de borracha sejam perdidas para caroços curados em extrudados de banda de rodagem de pneu.

[0046] Processo para Fabricar Sílica e para Hidrofobizar a Sílica

[0047] Sílica para a presente invenção pode incluir pigmentos siliciosos precipitados e pirogênicos, embora sílicas precipitadas sejam preferidas. Os pigmentos siliciosos preferivelmente empregados nesta invenção são sílicas precipitadas, tais como aquelas obtidas através da acidificação de um silicato solúvel, por exemplo, silicato de sódio. Tais sílicas devem ser caracterizadas, por exemplo, por ter uma área superficial BET, como medida por gás nitrogênio, na faixa de cerca de 40 a cerca de 600, e preferivelmente na faixa de cerca de 50 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método de BET para medição da área superficial é descrito no "Journal of the American Chemical Society", volume 60, página 304 (1930). Também importante é a área

superficial caracterizada por CTAB, que reflete mais precisamente a área superficial que um polímero experimenta em um composto. Tais sílicas devem ter áreas superficiais na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 e estão preferivelmente em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 metros por grama usando este teste. O teste de CTAB é descrito em ASTM D6845-02 (2008). Diversas sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas na prática desta invenção. Sílicas exemplares incluem Hi-Sil 190 e 233 da PPG Industries (One PPG Place, Pittsburgh, PA, 15272 EUA); Z1165MP e Z165 GR da Rhodia (Coeur Defense Tour A- 37^{ème} etage, 110 esplanade Charles de Gaulle, Courbevoie 92931, França); e Ultrasil 7000 da Evonik - Degussa (379 Interpace Parkway, Parsippany, NJ 07054-0677 EUA).

[0048] Sílica precipitada é fabricada tratando-se silicato de sódio com um ácido, tal como ácido sulfúrico, em um reator químico. A sílica bruta resultante é filtrada e lavada para remover o subproduto de sulfato de sódio, formando o bolo de sílica úmido. Convencionalmente, o bolo de sílica úmido foi seco em um secador por pulverização e em um secador polonês moinho, após o que ele foi embalado e transportado para uso como uma matéria particulada seca. O processamento da sílica depois que o bolo úmido é feito é um fator de custo significativo na fabricação de produto de sílica seco convencional. Um aspecto da presente invenção é o uso do bolo de sílica úmido diretamente, eliminando o custo de secar e embalar a sílica. Esta sílica pode ser isolada antes da secagem e compactação e tem a vantagem de ser mais fácil de dispersas na borracha.

[0049] Para hidrofobizar o bolo de sílica úmido antes de ser adicionado ao processo de fabricação de borracha, a sílica é tratada com um agente de acoplamento de silano, que é dissolvido em uma solução de álcool aquosa. Na primeira etapa do processo, um agente de acoplamento de metóxi silano é dissolvido em aproximadamente um

volume igual de álcool com uma quantidade catalítica de ácido acético. Em segundo lugar, água é lentamente adicionada à solução durante um período de 15-60 minutos para proporcionar uma razão de álcool/água final de não mais do que cerca de 30%, de modo a minimizar a necessidade de reciclar ou descartar o álcool. Preferivelmente ao final da adição de água, o teor de água é menos do que 10% do sistema de solvente, e mais preferivelmente o álcool é menos do que 5% do sistema de solvente. Durante a adição, a mistura pode se tornar turva, porém ela fica clara na medida em que a hidrólise continua. Depois que a adição de água está concluída, a solução é agitada por cerca de 30 minutos para garantir hidrólise completa. A quantidade de agente de acoplamento de trimetóxi silano fabricado na etapa de hidrólise é calculada de modo a corresponder à quantidade de sílica sendo hidrofobizada. A quantidade de agente de acoplamento é usualmente indicada como um percentual de peso da sílica usada e irá depender do silano individual e área superficial da sílica, porém será preferivelmente de cerca de 2% a cerca de 10% por peso, e mais preferivelmente de cerca de 4% a cerca de 8% por peso do composto de silano em relação à sílica. A sílica a ser hidrofobizada estará em uma forma de pasta fluida com uma viscosidade adequada de modo que ela pode ser agitada facilmente. Preferivelmente, a concentração de sílica é entre 1% e 25%, mais preferivelmente entre 4% e 15% e ainda mais preferivelmente entre 6% e 10%. A pasta fluida de sílica e solução de agente de acoplamento hidrolisado são misturadas e agitadas por cerca de 30 minutos. O pH da mistura é então ajustado com hidróxido de sódio para cerca de 7,5. A mistura é aquecida a cerca de 71,1 °C (160 °F) por cerca de três horas para proporcionar a sílica hidrofobizada em forma de pasta fluida. A sílica será tipicamente hidrofobizada na fábrica de borracha. Na fábrica de borracha, depois que a sílica é hidrofobizada, ela é alimentada a um tanque, misturada a uma solução de látex de

borracha para dispersão e incorporada à borracha durante a coagulação.

[0050] Na presente invenção, o bolo de sílica úmido é preferido fabricar mistura padrão de sílica, porém, visto que o bolo de sílica úmido é aproximadamente 80% de água, o transporte do material em geral não é econômico. Assim, idealmente o bolo de sílica úmido deve ser usado em mistura padrão de sílica no ou próximo ao local da fábrica de polímero, onde a mistura padrão é fabricado. Se os custos de transporte do bolo de sílica úmido puderem ser superados, existe uma vantagem econômica significativa em usar a mistura padrão de sílica em compostos de borracha em vez de misturar a seco a sílica. Grande parte dos custos da sílica usada no processo de mistura a seco é devido à secagem da sílica na fábrica de sílica. No processo para fabricar mistura padrão de sílica, o bolo de sílica úmido não é seco; em vez disso, tanto a sílica quanto a borracha residual são secas quando a mistura padrão é seco. Assim, colocar o local de fabricação da sílica e o local de fabricação da mistura padrão em proximidade é economicamente vantajoso. Com a presente invenção, o custo de capital para o equipamento de secagem da sílica, o custo de manutenção associado com o equipamento de secagem e o custo de energia necessária para remover a água do bolo de sílica úmido são eliminados, porque o bolo de sílica úmido é adicionado diretamente ao látex de borracha sem processamento adicional, e é seco com o polímero. A fábrica de sílica é preferivelmente localizada na ou próximo à fábrica de borracha para minimizar o custo de transporte do bolo de sílica úmido da fábrica de sílica para a fábrica de borracha. O bolo de sílica úmido pode ser movido da fábrica de sílica para a fábrica de borracha por caminhão, vagão ferroviário e/ou por oleoduto.

[0051] A presente invenção proporciona valor adicional a jusante da fábrica de borracha, onde usuários de borracha podem reduzir os

custos operacionais. Os consumidores de borracha de uma fábrica de borracha que incorporam sílica em seus produtos de borracha têm misturado sílica seca em borracha, o que é muito caro no que diz respeito ao consumo de energia, capital gasto no equipamento de mistura e manutenção do equipamento de mistura. Fabricantes de pneu são os maiores consumidores de borracha. Fabricantes de pneu têm convencionalmente misturado sílica seca e borracha usando misturadores Intermesh e/ou misturadores internos (Banbury) para fazer uma mistura de reação, que é remuída em uma misturador de borracha, o que é muito caro e demorado para operar. Fabricantes de pneu e outros produtores de produtos de borracha cheios de sílica irão realizar economias significantes em custos operacionais a partir do uso de uma mistura padrão de borracha cheio de sílica de acordo com a presente invenção, porque a sílica na mistura padrão pode ser mais facilmente misturada com e dispersa na borracha do que a sílica seca com um composto de silano. Em adição, usando-se a mistura padrão de sílica da presente invenção, os fabricantes de pneu e outros fabricantes de produtos de borracha cheios de sílica não terão que recuperar ou descartar álcool do composto de silano conforme é necessário no processo de mistura a seco.

[0052] Processo para Fabricar Mistura padrão de Borracha Cheio de Sílica

[0053] Deve ser considerada a seguir a modalidade da presente invenção em que um processo é descrito para incorporar sílica a um polímero em forma de látex em um processo a úmido ou de emulsão. A patente norte-americana nº 6.646.028, emitida para Lopez-Serrano Ramos *et al.*, descreve um processo para fabricar borracha e incorporar negro de carbono para fabricar uma mistura padrão de negro de carbono, e está incorporada por referência. No processo para fabricar borracha, diversos monômeros podem ser usados. Em uma modalida-

de da presente invenção, monômeros de estireno e butadieno são misturados em água em um processo a úmido ou de emulsão, e aditivos incluindo um modificador, um emulsificante e um ativador são adicionados à solução para formar uma corrente de alimentação. A corrente de alimentação é alimentada a um trocador de calor que remove calor da corrente de alimentação. Um iniciador é adicionado, e a corrente de alimentação com o iniciador flui através de uma série de reatores agitados. Polimerização ocorre na medida em que o material flui através dos reatores e continua na medida em que unidades de monômero de estireno e butadieno estão disponíveis na solução. Para interromper a polimerização em um comprimento de cadeia de polímero desejado, um agente de interrupção curto, tal como hidroquinona, é adicionado. A corrente de produto do reator flui para dentro de um tanque de descarga, e vapor é adicionado para esgotar monômero de estireno e butadieno. Tanques de flash e colunas de esgotamento podem ser usados para adicionalmente remover qualquer monômero residual, formando uma corrente de látex, esgotada, que flui para dentro de tanques de armazenamento de látex.

[0054] A sílica e o látex podem ser reunidos em um processo de batelada ou contínuo. No processo contínuo, correntes de látex e da sílica hidrofobizada são combinadas em uma tubulação e as taxas de fluxo da pasta fluida de sílica e látex são controladas de tal maneira que a razão desejada de sílica para borracha é obtida na borracha coagulada final. Misturadores estáticos convencionais podem ser usados na tubulação para misturar. Até o momento em que a tubulação descarrega no recipiente de coagulação, a sílica hidrofobizada e o látex foram totalmente misturados. No processo de batelada, uma quantidade medida de látex de teor de borracha conhecido é carregada a um recipiente agitado e a pasta fluida de sílica é alimentada ao recipiente e deixada misturar até que a sílica é dispersa de maneira adequada no

látex. Em qualquer processo, a razão de borracha para sílica será maior do que 0,3/1,0 e será preferivelmente entre 10/1 e 1/1 e mais preferivelmente entre 4,0/1,0 e 1,25/1,0. Um agente de coagulação é adicionado para coagular o látex para formar resíduo de borracha em um soro aquoso. Tipicamente, a concentração de auxiliar de coagulação no soro é de menos do que cerca de 200 ou tantas partes por milhão (ppm). Agentes de coagulação típicos incluem ácido sulfúrico e clorídrico, cloreto de sódio e sulfato de alumínio, dependendo da borracha que é feita.

[0055] A coagulação é um aspecto importante no preparo bem-sucedido de uma mistura padrão de borracha cheio de sílica feito de acordo com a presente invenção. Na coagulação de uma borracha de emulsão, o sistema de coagulação deve eficazmente tirar toda a borracha da fase aquosa. No caso de uma mistura padrão de sílica, o sistema de coagulação também deve eficazmente tirar toda a borracha e sílica da fase aquosa. No caso de sílica ser deixada na fase aquosa após coagulação, os finos resultantes irão interferir com o processamento a jusante da borracha e podem levar à perda economicamente inaceitável de material.

[0056] Os presentes inventores descobriram que um agente de coagulação particular pode ser usado para coagular eficazmente o látex em uma SBR em emulsão e incorporar sílica ao látex. A técnica anterior, onde silanos são usados para hidrofobizar a sílica para o preparo de uma mistura padrão de sílica à base de uma borracha de látex, não avalia a importância do meio de coagulação para a processabilidade da mistura padrão de sílica final. De fato, Lightsey afirma "a coagulação do látex é em geral convencional e não forma qualquer parte da presente invenção". A patente norte-americana nº 5.985.953, à coluna 9, linha 13 e a patente norte-americana nº 5.763.388 à coluna 7, linha 66. Goerl afirma que ácidos de Lewis são os sais preferidos

par coagulação. "Sais preferidos incluem cloreto de magnésio, sulfato de zinco, cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, cloreto de ferro, sulfato de ferro, nitrato de cobalto e sulfato de níquel, preferência sendo dada aos sais de alumínio". Patente norte-americana nº 6.720.369 à coluna 4, linha 23.

[0057] A presente invenção aperfeiçoa mistura padrão de sílica identificando cloreto de cálcio como um meio de coagulação que melhor incorpora sílica ao látex durante o processo de coagulação. Descobriu-se, inesperadamente, que o uso de cloreto de cálcio como um meio de coagulação para fabricar uma mistura padrão de sílica, onde a sílica foi hidrofobizada com um silano, significativamente reduz a viscosidade de Mooney da mistura padrão de sílica em comparação ao uso de outros meios de coagulação convencionais. Em adição, o coagulante cloreto de cálcio melhora a incorporação da sílica aa mistura padrão, conforme evidenciado pelos dados na Tabela 3 abaixo. A quantidade de coagulante cloreto de cálcio adicionada ao soro proporciona uma concentração no soro de menos do que cerca de 5% por peso, preferivelmente menos do que cerca de 2,5% por peso, mais preferivelmente menos do que cerca de 1,0% por peso e ainda mais preferivelmente entre cerca de 0,2 e cerca de 0,8% por peso. Verificou-se que a adição de uma quantidade de cloreto de cálcio para proporcionar uma concentração de cerca de 0,6% por peso de cloreto de cálcio no soro funciona bem para coagular o látex de borracha.

[0058] Um produto de borracha é formado no tanque de coagulação na medida em que o látex se coagula para formar borracha e incorpora a sílica em sua matriz durante a formação de resíduos de borracha. O produto consiste em uma sílica altamente dispersa em uma matriz de borracha. O produto de borracha é desidratado, então seco em um secador e transportado com um transportador para uma prensa. Prensas de borracha, tipicamente pesando cerca de 36,3 kg (80

lb), porém de qualquer peso desejado, são pesadas, envolvidas em uma película e colocadas em caixas ou engradados para transporte a uma fábrica de pneu ou outro consumidor de borracha. O produto de borracha feito de acordo com a presente invenção, o qual contém uma quantidade completamente dispersa de sílica, é referido coma mistura padrão de sílica.

[0059] Qualquer método que eficazmente desidrata o produto coagulado pode ser usado. Em um laboratório, o resíduo pode ser simplesmente filtrado e prensado seco. Em uma operação de produção, exemplos de unidades de desidratação adequadas incluem uma French Oil Machine, um filtro-prensa tipo câmara e um filtro-centrífuga de inversão. O filtro-presa e centrífuga são preferidos. Os dois últimos são descritos na patente norte-americana nº 6.878.759 para uso com mistura padrão de sílica. Qualquer método conhecido para secar a mistura padrão desidratado a um nível de umidade abaixo de cerca de 3% pode ser usado. No laboratório, isso pode ser realizado com um forno de ar forçado. Em um ambiente de produção, um secador em túnel ou secador em leito fluidizado pode ser usado.

[0060] Qualquer borracha, elastômero ou polímero que pode ser transformado em uma dispersão aquosa pode ser usado nesta invenção. Também é possível usar combinações de borrachas nesta invenção. O polímero é preferivelmente selecionado a partir do grupo que consiste em borracha de estireno-butadieno, borracha natural, borracha de acrilonitril butadieno, borracha de neopreno, borracha de poli-butadieno, borracha de vinil piridina butadieno e borracha de termonômero de estireno butadieno, onde o termonômero é escolhido a partir do grupo que consiste em acrilato de hidroxialquila, vinil piridina e acrilonitrila. As borrachas de termonômero de estireno butadieno estão mais amplamente descritas em um trabalho de Georges Thielen intitulado "Chemically Modified Emulsion SBR's In Tire Treads", que foi

apresentado no 172º Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society.

[0061] Ingredientes opcionais que podem ser incluídos com a sílica e o látex incluem tais materiais como óleos de processamento, outros enchimentos tal como negro de carbono, talco ou argila, estabilizantes tal como 6-PPD ou outros ingredientes, sais de zinco, ceras, resinas ou substâncias químicas de reticulação. Qualquer material necessário para composição adicional, que não interfere com a coagulação e outros processos a jusante, pode ser incluído.

[0062] A quantidade de sílica no composto final onde a mistura padrão é usada pode variar amplamente. Para compostos de pneu, isso pode variar entre 10 partes por cento de borracha e 90 partes por cento de borracha. Para maximizar a flexibilidade na composição com a mistura padrão de sílica, o nível de sílica contida na mistura padrão de sílica deve ser tão alto quanto o equipamento do processo puder manusear em ambas fábricas de polímero e de pneus. Na fábrica de polímero, a mistura padrão deve produzir poucos finos na coagulação e ser processável em todo o resto do processo. Na fábrica de pneus, a mistura padrão de sílica deve ser prontamente dispersível com qualquer outra borracha ou ingrediente da composição usado para fabricar o composto final.

[0063] Em termos mais simples e em resumo, a presente invenção proporciona um processo para fabricar uma mistura padrão de borracha carregado de sílica, o qual inclui as etapas de:

(a) tratar uma sílica com um agente de acoplamento de trimetóxi silano em solução aquosa para formar uma pasta fluida de sílica compatibilizada, o agente de acoplamento tendo a capacidade de quimicamente reagir com a superfície da sílica para o agente de acoplamento à mesma, em que o trimetóxi silano é representado pela fórmula:

$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{Alk})_m, -(\text{Ar})_p]_q [\text{B}]$, onde

B é -SCN, R-C(=O)S, (se $q=1$) ou S_x (se $q=2$);

Alk é um radical hidrocarboneto bivalente de cadeia reta ou ramificada;

R é um grupo alquila contendo de 1 a 18 carbonos;

m é 0 ou 1;

p é 0 ou 1,

$m+p = 1$;

q é 1 ou 2;

Ar é um radical arileno tendo de 6 a 12 átomos de carbono;

x é um número de 2 a 8;

(b) contatar o látex polimérico com a pasta fluida de sílica compatibilizada e opcionalmente qualquer outro ingrediente de composição compatível pelo que a sílica e todos os ingredientes opcionalmente incluídos são substancialmente uniformemente distribuídos por todo o látex;

(c) coagular o látex de (b) em um resíduo;

(d) desidratar o resíduo coagulado; e

(e) secar o resíduo desidratado, em que o silano (ou seu produto de reação com água) é substancialmente solúvel em misturas de álcool/água contendo cerca de 70% de água. Preferivelmente, x é um número de 2 a 4, q é 2, $m = 1$ e B é S_x . Mais preferivelmente, o agente de acoplamento de silano é dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPD).

[0064] Em uma outra modalidade, a presente invenção proporciona um processo para o preparo de mistura padrão de sílica, compreendendo as etapas de:

(a) tratar uma sílica com uma mistura de trimetóxi silanos para formar uma pasta fluida de sílica compatibilizada, em que os trimetóxi silanos ligados à sílica, em que uma primeira parte da mistura

de trimetóxi silanos é um agente de acoplamento representado pela fórmula:

$[(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{Si}-(\text{Alk})_m - (\text{Ar})_p]_q [\text{B}]$, em que

B é -SCN, R-C(=O)S, (se $q=1$) ou S_x (se $q=2$);

Alk - radical hidrocarboneto bivalente de cadeia reta ou ramificada;

R é um grupo alquila contendo de 1 a 18 carbonos;

m é 0 ou 1;

p é 0 ou 1;

$m+p = 1$

q é 1 ou 2;

Ar é um radical arileno tendo de 6 a 12 átomos de carbono;

e

x é um número de 2 a 8, em que

[0065] uma segunda parte da mistura de trimetóxi silanos é representada pela fórmula $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ -alquila, em que alquila é um radical hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada contendo de 1 a 6 carbonos, e em que

[0066] a mistura de trimetóxi silanos (e/ou seus produtos de reação com água) é substancialmente solúvel em misturas de álcool/água contendo cerca de 70% por peso de água;

(b) fabricar um látex polimérico e misturar a pasta fluida de sílica compatibilizada ao látex polimérico;

(c) coagular o látex polimérico para formar uma borracha residual;

(d) desidratar a borracha residual; e

(e) secar a borracha residual desidratada.

[0067] Preferivelmente, a mistura de trimetóxi silanos é substancialmente solúvel em misturas de álcool/água contendo cerca de 70% de água. Preferivelmente, x é um número de 2 a 4, q é 2, m = 1 e B é

S_x. Preferivelmente, a mistura de trimetóxi silanos inclui dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPD). Nesta modalidade, a primeira parte da mistura de trimetóxi silanos contém um grupo funcional, tal como um polissulfeto, que reage com borracha para acoplar a sílica à borracha. A segunda parte da mistura de trimetóxi silanos não contém tal grupo funcional e não reage com ou liga a borracha. Entretanto, a segunda parte da mistura de trimetóxi silanos hidrofobiza mais completamente a sílica, o que se acredita que auxilia na compatibilização da sílica com a fase de hidrocarboneto do látex polimérico, de modo que a sílica é mais provável de ser incorporada à borracha residual.

[0068] Em uma outra modalidade, a presente invenção proporciona um processo para o preparo de mistura padrão de sílica que inclui:

(a) obtenção de um agente de acoplamento de trimetóxi silano, em que o agente de acoplamento de trimetóxi silano é fabricado através de um processo compreendendo as etapas de:

[0069] reagir metanol com Si(Hal)₃-Alk-Hal ou com Si-(OCH₃)₃-Alk-Hal para formar um produto intermediário, em que Hal é flúor, cloro, bromo ou iodo, em que Alk é um radical alquila bivalente tendo de 1 a 4 átomos de carbono, e em que água na mistura reacional é mantida abaixo de cerca de 1.000 ppm;

[0070] reagir o produto intermediário com enxofre e com um hidrossulfeto da fórmula MeSH, em que Me é um metal selecionado a partir do grupo que consiste em amônio, um átomo de metal alcalino, um equivalente de um metal alcalino-terroso e zinco; e

[0071] formar o agente de acoplamento de trimetóxi silano, que tem a estrutura (CH₃O)₃-Si-Alk-S_x-Alk-Si-(OCH₃)₃, em que x é um número de 2 a 8 e em que o agente de acoplamento de trimetóxi silano é solúvel em uma solução de água e álcool que compreende pelo menos cerca de 70 por cento por peso de água;

(b) tratar uma sílica com o agente de acoplamento de trime-

tóxi silano em solução aquosa para formar uma pasta fluida compatibilizada, o agente de acoplamento tendo a capacidade de reagir quimicamente com a superfície da sílica para ligar o agente de acoplamento à mesma;

(c) fabricar um látex polimérico e misturar a pasta fluida compatibilizada ao látex polimérico;

(d) coagular o látex polimérico para formar um resíduo;

(e) desidratar o resíduo coagulado; e

(f) secar a resíduo desidratado.

[0072] O hidrossulfeto é preferivelmente seco a menos do que cerca de 5% por peso de água.

[0073] Em um outro aspecto da presente invenção, a sílica é preparada no mesmo local da fábrica de borracha que a mistura padrão de sílica ou transportada para o local da fábrica de borracha por oleoduto ou localizada próximo o suficiente do local da fábrica de borracha para transporte econômico por caminhão e/ou vagão ferroviário. Se a fonte de sílica está localizada na fábrica de borracha, ou se uma pasta fluida de sílica pode ser bombeada através de um oleoduto para a fábrica de borracha, o custo de transporte das grandes quantidades de água associadas com bolo de sílica úmido pode ser eliminado. Os agentes de acoplamento de silano também podem ser fabricados no ou próximo ao local da fábrica de mistura padrão de sílica. Uma fábrica de pneus ou outra fábrica para fabricar produtos de borracha usando a mistura padrão de sílica também pode ser localizada no ou próximo ao local da fábrica de mistura padrão de sílica. Preferivelmente, os processos para fabricar os metóxi silanos, sílica, hidrofobizar a sílica, fabricar a mistura padrão de borracha cheio de sílica e fabricar produtos de borracha, particularmente pneus, estão localizados em um único complexo industrial.

Processo para Fabricar Produtos de Borracha

[0074] A mistura padrão de sílica produzido na fábrica de borracha de acordo com a presente invenção pode ser usado para fabricar uma variedade de produtos de borracha, tais como mangueiras, tubos, gaxetas, partes de automóveis e bainhas de cabo, porém antecipa-se que a maior parte do uso da mistura padrão de sílica será na indústria de fabricação de pneus. A mistura padrão de sílica irá aperfeiçoar de maneira significativa o processo de fabricação de pneus.

[0075] O processo de fabricação de pneus pode ser dividido em cinco áreas gerais, conforme delineado por James Mark e Burak Erman, "Science and Technology of Rubber, 3ª edição, pp. 655-661. Essas áreas são 1) mistura da borracha, 2) calandragem, 3) extrusão, 4) construção do pneu e 5) cura. A área de mistura está em geral descrita na patente norte-americana nº 5.711.904, que é incorporada por referência. Aqui, polímeros, enchimentos, óleos e ceras são combinados em uma misturador para proporcionar uma mistura "não-produtiva" que é então combinada com curativos e misturada a uma baixa temperatura para proporcionar uma mistura "produtiva", que é usada em processos a jusante. A segunda unidade da fábrica de pneus é a área de calandragem e está em geral descrita na patente norte-americana nº 4.126.720, que é incorporada por referência. A borracha de mistura produtiva é depositada sobre tecido ou cabo de aço, de tal maneira que todo o tecido ou cabo é revestido com borracha. A borracha é colocada sobre os rolos de calandragem de tal maneira que é coberta, e a fibra ou fio é incorporado na folha. Material saindo da calandragem é cortado no comprimento e largura para a máquina de construção de pneus. A terceira área da fábrica de pneus é extrusão, onde componentes tais como banda de rodagem, ápice e lateral são processados. Como com a área de mistura, o processo de extrusão está descrito na patente norte-americana nº 5.711.904. Borracha da área de mistura é colocada através de um extrusor de "alimentação a frio" ou "alimenta-

ção a quente" com uma matriz no final. A borracha é empurrada através a matriz e cortada de tal modo que a borracha sendo extrusada tem as dimensões necessárias para ser colocada na máquina de construção de pneus. A quarta área da fábrica de pneus é a área de construção de pneus, onde todos os componentes das operações anteriores, incluindo as partes extrusadas, lonas calandradas, correias e talões, são montados em máquinas de construção para proporcionar um "pneu verde". Este processo está delineado em maiores detalhes na patente norte-americana nº 4.402.782, que é incorporada por referência. A quinta área do processo de fabricação de pneus é a vulcanização do pneu verde para proporcionar o produto final. O processo de vulcanização está delineado na patente norte-americana nº 5.240.669, que é incorporada por referência. O pneu verde é colocado em um molde, e é prensado na forma do molde com uma bexiga de borracha aquecida que é pressurizada com vapor ou água quente. A bexiga mantém o pneu verde em temperatura elevada por tempo suficiente para garantir a cura completa do pneu, após o que o pneu é liberado para controle de qualidade.

[0076] Existe valor significativo no uso de mistura padrão de sílica para fabricar a banda de rodagem do pneu em vez do processo de mistura a seco convencional para adicionar sílica à borracha. Em um processo de mistura padrão de sílica, sílica é reagida com silano antes da mistura com a borracha para proporcionar uma sílica hidrofobizada, assim eliminando a necessidade de recuperar ou eliminar o álcool do silano da instalação de mistura de borracha. A sílica hidrofobizada é combinada com látex, e a mistura é coagulada. A mistura de sílica/borracha coagulada é seca na fábrica de polímero, e tanto a sílica quanto o polímero são secos nesta etapa. Isso elimina o custo associado com secagem do bolo de sílica úmido para produzir a sílica seca usada no processo de mistura a seco convencional para fabricar bor-

racha de banda de rodagem de pneu impregnada com sílica. Com uma mistura padrão de sílica, a sílica já está bem dispersa por toda a borracha, de modo que menos mistura é necessária na fábrica de mistura de borracha para alcançar a dispersão de enchimento necessária para reforço adequado e resistência ao desgaste. Assim, o número de ciclos de mistura pode ser reduzido nas instalações de mistura de borracha de borracha com uma mistura padrão de sílica, e a produtividade e rentabilidade de uma fábrica de pneus podem ser melhoradas usando-se uma mistura padrão de sílica em vez de um processo de mistura a seco convencional para adicionar sílica à borracha. Menos tempo e energia são necessários para misturar mistura padrão de borracha cheio de sílica à borracha na fábrica de pneus do que é necessário para misturar sílica seca diretamente à borracha em um processo de mistura a seco convencional para alcançar o mesmo nível de dispersão de sílica nos produtos de pneu. Em adição, usando-se a mistura padrão de sílica da presente invenção, os fabricantes de pneus e outros produtores de produtos de borracha cheios de sílica não terão que recuperar e descartar o álcool do composto de silano conforme é necessário no processo de mistura a seco.

Exemplos

Exemplo Comparativo 1: Preparo de uma mistura padrão de sílica (SMB) usando mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS) usando uma modificação do procedimento descrito na patente norte-americana nº 5.763.388.

A. Preparo da pasta fluida de sílica compatibilizada

[0077] Uma solução aquosa de silano foi preparada carregando a um recipiente 4 gramas de isopropanol; 0,7 grama de ácido acético e então 1,57 g (4% por peso de sílica) de mercapto Propil trimetoxissilano (Silquest A189). A mistura foi então agitada vigorosamente à temperatura ambiente enquanto 96 gramas de água foram lentamente

adicionados. A mistura foi então agitada por mais 15 minutos até que a solução clareou.

[0078] Em um recipiente separado equipado com um agitador, 196 gramas de bolo de sílica (20% de sólidos) e 331 gramas de água foram carregados. A mistura foi então agitada por 15 minutos para garantir que o bolo estivesse completamente disperso. Então, a solução de silano aquosa foi adicionada e agitada por mais trinta minutos. Usando uma solução de NaOH a 25%, o pH da mistura foi aumentado para 7,5. A mistura foi então aquecida a aproximadamente 70 °C por 4 horas durante mistura contínua.

B. Preparo de mistura padrão de sílica

[0079] Em um recipiente equipado com um agitador, 320 gramas de látex de SBR em emulsão contendo 24,5% por peso de 1502 SBR foram carregados, junto com 25,48 gramas de óleo aromático e 0,31 gramas de antioxidante. A mistura foi então aquecida a 50 °C durante agitação. A pasta fluida de sílica compatibilizada de (A) foi então adicionada à mistura de látex quente. A mistura de látex/pasta fluida de sílica foi então mantida a 50 °C por mais 30 minutos enquanto sendo agitada. Uma solução a 0,6% de cloreto de cálcio foi então adicionada à mistura para coagular o látex. O resíduo foi então desidratado usando um coador de pano para queijo. O produto desidratado foi então seco por 4 horas a 50 °C.

Exemplo comparativo 2: Tentativa de preparar pasta fluida de sílica compatibilizada usando dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila) (TESPD) usando uma modificação do procedimento descrito na patente norte-americana nº 5.763.388.

[0080] Seguindo o procedimento no exemplo comparativo 1A, TESPd de alta pureza com níveis baixos de produtos de condensação foi usado como o silano, porém o silano não foi solúvel na mistura de água-álcool, de modo que o procedimento não foi bem-sucedido. Ten-

tativas de usar o silano insolúvel levaram a grandes quantidades de sílica livre na mistura padrão coagulado.

Exemplo comparativo 3: Tentativa de preparar mistura padrão de sílica com TMSPD feito usando o processo de Pletka na patente norte-americana nº 4.072.701.

TMSPD foi preparado usando o processo de Pletka sem nenhum cuidado tomado para purificar o metanol usado no processo. O TMSPD foi insolúvel em uma mistura de água/isopropanol a 70/30, então o procedimento de hidrofobização não obteve êxito. Tentativas de usar a sílica insolúvel para hidrofobizar a sílica levaram a grandes quantidades de sílica livre na mistura padrão coagulado.

Exemplo 1: Preparo de SMB com dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPD).

A. Preparo de pasta fluida de sílica compatibilizada

[0081] Uma solução aquosa de silano foi preparada carregando a um recipiente 4 gramas de isopropanol; 2,36 gramas de TMSPD, que foi preparado usando o procedimento da patente norte-americana nº 5.440.064 e que não contém essencialmente nenhum produto de condensação (6,0% por peso da sílica a ser carregada posteriormente), e 0,7 grama de ácido acético. A mistura foi então agitada vigorosamente à temperatura ambiente enquanto 96 gramas de água foram lentamente adicionados. A mistura foi então agitada por mais 15 minutos até que a solução clareou.

[0082] Em um recipiente separado equipado com um agitador, 196 gramas de bolo de sílica (sólidos a 20% com o restante sendo água) e 331 gramas de água foram carregados. A mistura foi então agitada por mais 15 minutos para garantir que o bolo estivesse completamente disperso. Então, a solução de silano aquosa foi adicionada e agitada por mais 30 minutos. Usando uma solução de NaOH a 25%, o pH da mistura foi aumentado para 7,5. A mistura foi então aquecida a apro-

ximadamente 70 °C por 4 horas durante mistura contínua.

B. Preparo de mistura padrão de sílica

[0083] Em um recipiente equipado com um agitador, 320 gramas de látex contendo 24,5% por peso de 1502 SBR foram carregados, junto com 25,48 gramas de óleo aromático e 0,31 grama de antioxidante. A mistura foi então aquecida a 50°C durante agitação. A pasta fluida de sílica compatibilizada foi então adicionada à mistura de látex quente. A mistura de látex/pasta fluida de sílica foi então mantida a 50°C por mais trinta minutos enquanto sendo agitada. Uma solução a 0,6% de cloreto de cálcio foi então adicionada à mistura para coagular o látex. O resíduo foi então desidratado usando um coador de pano para queijo. O produto desidratado foi então seco por 4 horas a 50°C.

C. Composição com mistura padrão feito de TMSPD e mercaptopropil trimetoxissilano

[0084] 120 gramas de mistura padrão de sílica foram misturados em um moinho de dois rolos feito por Kobelco Stewart Bolling, Inc., que foi ajustado a uma temperatura inicial de 60 °C (140 °F) com um estrangulamento ajustado a aproximadamente 2 mm para formar um banco de rolamento. A composição da mistura padrão de sílica está dada na primeira parte da Tabela 1. A quantidade de sílica usada está mostrada em uma base de peso seco. Na segunda parte da tabela, a quantidade de curativos usados para a quantidade indicada de mistura padrão de sílica está listada. Os curativos foram adicionados e o composto resultante foi enrolado em um cilindro do moinho. O cilindro foi girado em 90° e retroalimentado através do estrangulamento do moinho. O cilindro foi colocado através do moinho 10 vezes com completar a mistura. Este procedimento proporciona um método padrão para misturar mistura padrão de sílica com curativos para avaliar o comportamento de pré-vulcanização e para determinar propriedades físicas nos estoques curados resultantes.

TABELA 1. Receita para composição com mistura padrão feito de

TMSPD e mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS-A189).*

Material em SMB bruto	TMSPD	A189 MPTMS
SBR 1502	100,00	100,00
Sílica (peso seco)	50,00	50,00
Silano de TMSPD	3,00	0,00
A-189 Silano	0,00	2,00
Óleo Aromático	32,50	32,50
6-PPD	0,40	0,40
Total	185,90	184,90
Mistura padrão de Sílica	185,90	184,90
ZnO	3,00	3,00
Ácido Padrão	2,00	2,00
CBS	1,70	1,70
Enxofre	2,00	2,00
Total	194,60	193,60

* Todas as quantidades estão em gramas

TABELA 2. Resultados da composição de SMB feito com mercapto-propil-trimetoxissilano (MPTMS-A189) e sílica tratada com dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) (TMSPD).

Composto	Tração				Pré-vulcanização @ 135°C		MDR @ 171°C	
	Tração (psi)	M100 (psi)	M300 (psi)	Along. (%)	T _{s5} (min)	T _{s10} (min)	T60	T90
TMSPD SMB	2451	211	601	707	44,5	46,6	4,91/13,57	7,19/17,74
A189 SMB	2352	219	697	648	20,2	21,9	2,11/10,28	3,81/14,11

[0085] A tração foi medida usando um procedimento estabelecido em ASTM D412, e o tempo de pré-vulcanização de Mooney foi medido usando ASTM D1646 parte C com uma temperatura de teste de 135°C. ASTM D2084 estabelece o protocolo para testar a taxa de cura e propriedades de pré-vulcanização de borrachas. Todos os dados na Tabela 2 sugerem que não há diferença significativa entre a tração, módulo e alongamento entre as operações de mistura padrão de sílica com TMSPD e A189. O tempo de pré-vulcanização de Mooney para a mistura padrão de TMSPD é aproximadamente duas vezes aquele da

mistura padrão de A189, o que é uma diferença altamente significativa que indica que a mistura padrão de sílica com TMSPD pode ser processado a uma temperatura mais alta em uma fábrica de pneus, assim aumentando a produtividade e produzindo menos resíduo em retrabalho.

[0086] Para uma composição de borracha feita de acordo com a receita na Tabela 1 e usando uma mistura padrão de borracha cheio de sílica feito de acordo com a presente invenção, uma pré-vulcanização T_{s5} a 135°C da composição de borracha é em geral maior do que cerca de 25 min, preferivelmente maior do que cerca de 30 min, mais preferivelmente maior do que cerca de 35 min, e ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 40 min. Os dados experimentais na Tabela 2 mostram que a pré-vulcanização T_{s5} a 135°C da composição de borracha é cerca de 45 min. Para um artigo feito com uma borracha cheia de sílica como um componente significativo, onde a borracha cheia de sílica é feita de uma mistura padrão de sílica feito de acordo com a presente invenção, a borracha cheia de sílica é mais provável de ter uma pré-vulcanização T_{s5} a 135°C de mais do que cerca de 35 minutos.

D. Preparo de mistura padrão de sílica usando diversos sistemas de coagulação

[0087] Em um recipiente equipado com um agitador mecânico, 400 gramas de látex de e-SBR contendo 21,0% por peso de 1502 SBR foram carregados, junto com 33,6 gramas de óleo aromático e 0,34 grama de antioxidante. A mistura foi aquecida a 50°C, então 364 gramas de pasta fluida de sílica compatibilizada foram adicionados à mistura de látex quente. A mistura de látex/pasta fluida de sílica foi então mantida a 50°C por mais 30 minutos enquanto sendo agitada.

[0088] Com referência à Tabela 3 abaixo, para amostra SMB039, uma solução a 0,6% de cloreto de cálcio foi adicionada à mistura de

látex para coagular o látex. Para amostra SMB040, uma solução a 0,3% de sulfato de alumínio foi adicionada à mistura para coagular o látex. Para amostra SMB041, uma solução a 6% de NaCl em solução de ácido sulfúrico a 0,1N foi adicionada à mistura para coagular o látex.

[0089] Cada respectiva amostra foi desidratada com um filtro de pano para queijo. O produto desidratado foi seco por 4 horas a 50°C. O soro de cada coagulação respectiva foi capturado em um recipiente de sedimentação de vidro. A quantidade de sílica não incorporada foi isolada por decantação do soro após uma sedimentação de 16 horas. A sílica foi removida e então seca a 70 °C e o peso do resíduo de sílica seca total medido. Os resultados deste experimento são encontrados na Tabela 3.

TABELA 3. Viscosidade de Mooney e sílica residual usando diversos sistemas de coagulação

Amostra	Coagulante	Mooney (ML-4)	Sílica Livre no Soro
SMB039	CaCl ₂	58	0,5 gm
SMB040	Al ₂ (SO ₄) ₃	68	1,0 gm
SMB041	Sal-Ácido	80	5,0 gm

[0090] Os dados na Tabela 3 demonstram os benefícios inesperados da coagulação de mistura padrão de sílica com cloreto de cálcio. O cloreto de cálcio proporciona uma mistura padrão com uma viscosidade de Mooney mais baixa, que torna mais fácil processar a mistura padrão em uma fábrica de pneus, e coagulante de cloreto de cálcio também reduz a quantidade de sílica livre que outra forma deveria ser reciclada ou descartada como refugo.

Exemplo 2: Solubilidade de Compostos de Silano

[0091] Agentes de acoplamento de silano que não são suficientemente solúveis em água não hidrofobizam de maneira eficaz a sílica, em cujo caso uma grande quantidade de sílica não é incorporada aa mistura padrão. Se há solubilidade insuficiente, a composição da mistura padrão de borracha carregado de sílica não atente as exigências

quanto à fabricação de pneus, e sílica é perdida no processo, o que aumenta o custo de matéria-prima e descarte de refugo para a fábrica de pneus. Os experimentos a seguir foram conduzidos para examinar a solubilidade de diversos agentes de acoplamento de silano.

TABELA 4. Solubilidade de silanos em misturas de água-isopropanol.

Silano	pH	% de água (peso)	Solúvel?
TESPD	3,8	22,2	Sim
TESPD	3,5	27,8	Não
TMSPD (presente invenção)	4,1	96,0	Sim
MPTMS (A189)	3,5 - 4,0	63,2	Sim
MPTMS (A189)	3,5 - 4,0	96,0	Sim
MPTES (etila versão de A189)	3,5 - 4,0	63,2	Não

MPTMS – Mercaptopropil trimetoxissilano

MPTES – Mercaptopropiltriethoxissilano

[0092] Os dados na Tabela 4 ilustram as diferenças de solubilidade entre metóxi e etóxi silanos em soluções de álcool/água. Embora o TESPd (etóxi) silano seja solúvel em uma solução que tem 22,2% de água, quando a concentração de água é elevada para 27,8%, ele se torna insolúvel. Ao contrário, o TMSPD (metóxi) silano da presente invenção é solúvel em uma solução que tem 96% de água. Um efeito similar é visto com os mercaptopropil triethoxissilanos. O MPTMS (metóxi) silano é solúvel em uma solução que tem 96% de água, embora o MPTES (etóxi) silano seja insolúvel em uma solução que tem apenas 63% de água. Assim, não é comercialmente prático preparar pasta fluida de sílica com os silanos à base de etóxi, tal como dissulfeto de bis-(3-triethoxissililpropila), porque a grande quantidade de álcool necessária para solubilizar o material levará a custos substanciais para recuperação de álcool ou custos substanciais para tratamento de águas residuais para remover o álcool.

[0093] O fato de que os triethoxissilanos são solúveis em soluções de água/álcool que têm mais do que 70% de água também poderia indicar que a hidrólise não está completa, e subsequentemente a capacidade de hidrofobizar a sílica é diminuída. Os agentes de acoplamento

de silano da presente invenção são solúveis em soluções de água/álcool que têm cerca de 70% de água. O processo desta invenção usando silanos como MPTMS em soluções de álcool com menos de 4% de álcool é muito superior aos processos da técnica anterior usando outros silanos. Assim, ao passo que a mistura padrão de sílica feito com dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila) seria difícil de fazer devido à sua baixa solubilidade em água, e mistura padrão feito com MPTMS teria um tempo de pré-vulcanização mais baixo, o uso dos metoxissilanos desta invenção, tal como TMSPD, leva a um processo de custo inferior e produz um material com propriedades de pré-vulcanização superiores.

[0094] Significantes esforços para hidrolisar TESPd foram desenvolvidos pelos presentes inventores, visto que seria a via mais econômica para o produto de reação de TMSPD com água. Todos os esforços para hidrolisar completamente o TESPd falharam. Esses incluem conduzir a reação em ambos solventes polares apróticos e próticos, tal como DMSO, ácido fórmico, ácido acético e álcool isopropílico. Uma série de diferentes ácidos foi tentada, incluindo fórmico, acético e fosfórico. O efeito da temperatura também foi investigado, com algumas execuções sendo conduzidas à temperatura ambiente e outras a 45 °C. Em nenhum caso poderia uma solução solúvel do produto ser formada antes da condensação e precipitação de pedaços de polímero a partir da mistura reacional.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o preparo de mistura padrão de sílica, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) tratar uma pasta fluida de sílica em água ou em uma solução de água e álcool contendo pelo menos 70% de água, com metóxi silano, ou uma mistura de metóxi silanos, para formar uma sílica hidrofobizada; em que o metóxi silano ou misturas de metóxi silanos, ou seus produtos de reação com água, é solúvel em misturas de álcool/água contendo pelo menos 70% de água;

(b) combinar a sílica hidrofobizada com um látex e opcionalmente com outros ingredientes de composição, tal como óleos de processamento, antes da coagulação;

(c) coagular a mistura de látex – sílica hidrofobizada com cloreto de cálcio;

(d) desidratar o resíduo coagulado; e

(e) secar o resíduo desidratado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de agente de acoplamento de silano contém pelo menos 80% em peso de água ou pelo menos 95% em peso de água.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o agente de acoplamento de silano é selecionado do grupo consistindo em dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila), tetrassulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) e 3-mercaptopropil trimetoxissilano.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o metóxi silano é um trimetóxi silano tendo a fórmula:



em que

B é -SCN, R-C(=O)S, (se $q=1$) ou S_x (se $q=2$);

Alk é um radical hidrocarboneto bivalente de cadeia reta ou ramificada;

R é um grupo alquila contendo de 1 a 18 carbonos;

m é 0 ou 1;

p é 0 ou 1;

$m+p = 1$;

q é 1 ou 2;

Ar é um radical arileno tendo de 6 a 12 átomos de carbono;

e

x é um número de 2 a 8, e

opcionalmente em que o agente de acoplamento de trimetóxi silano é preparado por um processo em que os reagentes são secos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que q é 2, B é S_x e x é um número de 2 a 4.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o polímero de látex é selecionado do grupo consistindo em borracha de estireno-butadieno, borracha natural, borracha de neopreno, borracha de acrilonitrila butadieno, borracha de polibutadieno, borracha de vinil piridina butadieno e borracha de termonômero de estireno butadieno, e em que o termonômero é selecionado a partir do grupo que consiste em acrilato de hidroxialquila, vinil piridina e acrilonitrila.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade de cloreto de cálcio usada proporciona uma concentração cloreto de cálcio no látex polimérico de menos de 2,5% em peso ou menos de 1,0% em peso.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizada pelo fato de que uma substância química

tendo uma composição consistindo em



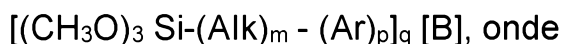
é usada para secar os reagentes para preparar o agente de acoplamento silano, incluindo o hidrossulfeto metálico MeSH, onde X é um grupo reativo selecionado do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e CH₃-O, R é alquila ou arila, e n é um número inteiro entre 1 e 4.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende misturar um ou mais ingredientes ao látex polimérico, selecionados do grupo consistindo em óleos de processamento, negro de fumo, talco, argila, estabilizante 6-PPD, antidegradantes, sais de zinco, ceras, resinas e substâncias químicas de reticulação.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que

(a) a sílica é tratada com uma mistura de trimetóxi silanos para formar uma pasta fluida de sílica compatibilizada, em que os trimetóxi silanos se ligam à sílica,

em que uma primeira porção da mistura de trimetóxi silanos é um agente de acoplamento representado pela fórmula:



B é -SCN, R-C(=O)S, (se q=1) ou S_x (se q=2);

Alk é um radical hidrocarboneto bivalente de cadeia reta ou ramificada;

R é um grupo alquila contendo de 1 a 18 carbonos;

m é 0 ou 1;

p é 0 ou 1;

m+p = 1;

q é 1 ou 2;

Ar é um radical arileno tendo de 6 a 12 átomos de carbono;

x é um número de 2 a 8;

em que uma segunda porção da mistura de trimetóxi silanos é representada pela fórmula $(\text{CH}_3\text{O})_3 \text{Si-Alquila}$, em que alquila é um radical hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada contendo de 1 a 6 carbonos;

(b) preparar um látex polimérico e misturar a pasta fluida de sílica compatibilizada no látex polimérico; e

(c) coagular o látex polimérico da etapa (b) com cloreto de cálcio para formar um resíduo;

(d) desidratar o resíduo coagulado; e

(e) secar o resíduo desidratado.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que q é 2, B é Sx e x é um número de 2 a 4.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a primeira porção da mistura de trimetóxi silanos inclui dissulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila) e/ou tetrassulfeto de bis-(3-trimetoxissililpropila); e/ou

em que uma segunda porção da mistura de trimetóxi silanos inclui metil trimetoxissilano e/ou propil trimetoxissilano.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a etapa para o tratamento da sílica com o agente de acoplamento de silano compreende dissolver o agente de acoplamento de silano em um volume igual de álcool com uma quantidade catalítica de ácido acético, e então lentamente adicionar água durante um período de 15 a 60 minutos para proporcionar uma razão de álcool/água final de não mais do que 30% para formar uma solução de agente de acoplamento de hidrolisado e tratar a pasta fluida de sílica com a solução de agente de acoplamento de hidrolisado.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracteri-

zado pelo fato de que o teor de álcool na solução de agente de acoplamento de hidrolisado é menos do que 10% em peso com base no sistema de solvente.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que a etapa para o tratamento da sílica com o agente de acoplamento de silano compreende ainda agitar a mistura de sílica e silano por 30 minutos, seguido pela adição do hidróxido de sódio para ajustar o pH da mistura de sílica e silano para 7,5 e subsequentemente aquecer a mistura para 71,1°C (160°F) por três horas.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que a quantidade do agente de acoplamento de trimetóxi silano referente à sílica é entre 4% e 8% em peso.

17. Mistura padrão de sílica, caracterizado pelo fato de que é fabricado através do processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

18. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende uma borracha cheia de sílica como um componente significativo, em que a borracha cheia de sílica é fabricada usando uma mistura padrão de sílica fabricado pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, preferivelmente em que a borracha cheia de sílica tem uma pré-vulcanização Ts5 a 135°C de mais do que 30 minutos.

19. Pneu, caracterizado pelo fato de que compreende uma banda de rodagem de borracha compreendendo uma borracha cheia de sílica, em que a borracha cheia de sílica é fabricada usando uma mistura padrão de sílica fabricado através do processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.