



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

(11) BR 112015004241-4 B1



(22) Data do Depósito: 02/09/2013

(45) Data de Concessão: 21/09/2021

(54) Título: SÍLICAS PRECIPITADAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SÍLICAS PRECIPITADAS, SEUS USOS, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO, ARTIGO E PNEU

(51) Int.Cl.: C01B 33/193; C08K 3/36; C09C 1/28.

(30) Prioridade Unionista: 31/08/2012 FR 1202349.

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS.

(72) Inventor(es): CÉDRIC BOIVIN; LAURENT GUY; ERIC PERIN; KILANI LAMIRI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2013068106 de 02/09/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/033301 de 06/03/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/02/2015

(57) Resumo: NOVO PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SÍLICAS PRECIPITADAS, NOVAS SÍLICAS PRECIPITADAS E SEUS USOS, EM PARTICULAR PARA O REFORÇO DE POLÍMEROS. A invenção se relaciona com um novo processo para a preparação de uma sílica precipitada, no qual: - um silicato é reagido com, pelo menos, um agente de acidificação, de modo a se obter uma suspensão de sílica precipitada, - a referida suspensão de sílica precipitada é filtrada, de modo a se obter um bolo de filtração, - o referido bolo de filtração é sujeito a uma operação de liquefação compreendendo a adição de um composto de alumínio, - após a operação de liquefação, uma etapa de secagem é levada a cabo, caracterizado por o ácido metilglutárico ser adicionado ao bolo de filtração, durante ou após a operação de liquefação. Se relaciona também com novas sílicas precipitadas e com seus usos.

“SÍLICAS PRECIPITADAS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SÍLICAS PRECIPITADAS, SEUS USOS, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO, ARTIGO E PNEU”

[001] A presente invenção se relaciona com um novo processo para a preparação de sílica precipitada, com novas sílicas precipitadas e com suas aplicações, tais como o reforço de polímeros.

[002] Se sabe empregar enchimentos brancos de reforço em polímeros, em particular elastômeros, tais como, por exemplo, sílica precipitada.

[003] O objetivo da presente invenção é proporcionar em particular um enchimento alternativo para composições de polímero que as proporciona vantajosamente com uma redução na sua viscosidade e uma melhoria nas suas propriedades dinâmicas, enquanto se retêm as suas propriedades mecânicas. Torna assim vantajosamente possível uma melhoria no compromisso entre histerese/reforço.

[004] A presente invenção proporciona primeiro que tudo um novo processo para a preparação de sílica precipitada empregando, durante ou após a operação de liquefação, um ácido policarboxílico particular.

[005] Geralmente, a preparação de sílica precipitada é levada a cabo por uma reação de precipitação de um silicato, tal como um silicato de metal alcalino (por exemplo, silicato de sódio), com um agente de acidificação (por exemplo, ácido sulfúrico), depois separação por filtração, com um bolo de filtração sendo obtido, da sílica precipitada obtida, subsequentemente liquefação do referido bolo de filtração e, finalmente, secagem (geralmente por atomização). A sílica pode ser precipitada de qualquer modo: em particular, adição de agente de acidificação a um fundo de vaso de silicato ou adição simultânea total ou parcial de agente de acidificação e de silicato a um fundo de vaso de água ou de silicato.

[006] O assunto da invenção é um novo processo para a preparação de uma sílica precipitada, no qual:

- pelo menos um silicato é reagido com pelo menos um agente de acidificação, de modo a se obter uma suspensão de sílica precipitada,

- a suspensão de sílica precipitada obtida é filtrada, de modo a se obter um bolo de filtração,
- o bolo de filtração obtido após conclusão da filtração é sujeito a uma operação de liquefação compreendendo a adição de um composto de alumínio,
- após a operação de liquefação, uma etapa de secagem é preferencialmente levada a cabo (geralmente por atomização), caracterizado por o ácido metilglutárico ser adicionado ao bolo de filtração, durante ou após a operação de liquefação.

[007] De acordo com a invenção, o bolo de filtração é sujeito a uma operação de liquefação durante a qual um composto de alumínio e o ácido metilglutárico são introduzidos ou após a qual o ácido metilglutárico é introduzido. A mistura depois obtida (suspensão de sílica precipitada) é preferencialmente subsequentemente seca (geralmente por atomização).

[008] A operação de liquefação é uma operação de fluidificação ou liquefação, na qual o bolo de filtração é tornado líquido, sendo a sílica precipitada reencontrada em suspensão.

[009] Em duas primeiras formas alternativas da invenção, esta operação de liquefação é levada a cabo por sujeição do bolo de filtração a uma ação química por adição de um composto de alumínio, por exemplo aluminato de sódio, e do ácido metilglutárico, preferencialmente acoplada a uma ação mecânica (por exemplo, por passagem através de um tanque continuamente agitado ou através de um moinho do tipo coloidal), que provoca normalmente uma redução no tamanho das partículas da sílica suspensa. A suspensão (em particular, suspensão aquosa) obtida após liquefação exibe uma viscosidade relativamente baixa.

[0010] Na primeira forma alternativa, durante a operação de liquefação, o composto de alumínio e o ácido metilglutárico são simultaneamente adicionados (coadição) ao bolo de filtração.

[0011] Na segunda forma alternativa, durante a operação de liquefação, o composto de alumínio é adicionado ao bolo de filtração antes da adição do ácido metilglutárico.

[0012] Em uma terceira forma alternativa (preferencial), esta operação de liquefação é levada a cabo por sujeição do bolo de filtração a uma ação química por adição de um composto de alumínio, por exemplo aluminato de sódio, preferencialmente acoplada a uma ação mecânica (por exemplo, por passagem através de um tanque continuamente agitado ou através de um moinho do tipo coloidal), que provoca normalmente uma redução no tamanho das partículas da sílica suspensa.

[0013] Em esta terceira forma alternativa, o ácido metilglutárico é adicionado após a operação de liquefação, isto é, ao bolo de sílica desintegrado.

[0014] O bolo de filtração que tem de ser sujeito à operação de liquefação pode ser composto pela mistura de vários bolos de filtração, sendo cada um dos referidos bolos obtido por filtração de uma porção da suspensão de sílica precipitada obtida acima.

[0015] De acordo com a invenção, o ácido metilglutárico é preferencialmente usado sem a adição suplementar de outro ácido carboxílico.

[0016] O ácido metilglutárico empregue de acordo com a invenção pode estar na forma de anidrido, éster, sal de metal alcalino (por exemplo, sódio ou potássio) (carboxilato) ou sal de amónio (carboxilato).

[0017] O ácido metilglutárico usado na invenção pode ser opcionalmente pré-neutralizado (em particular por seu pré-aquecimento com uma base, por exemplo do tipo hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) antes de sere adicionado ao bolo de filtração. Isto torna possível em particular modificar o pH da sílica obtida.

[0018] O ácido metilglutárico pode ser empregue na forma de uma solução aquosa.

[0019] De acordo com a invenção, o composto de alumínio é, preferencialmente, escolhido de aluminatos de metal alcalino. Em particular, o composto de alumínio é aluminato de sódio.

[0020] De acordo com a invenção, a quantidade de composto de alumínio (em particular, aluminato de sódio) usada é geralmente tal que a razão de composto de alumínio em relação à quantidade de sílica, expressa como SiO_2 ,

presente no bolo de filtração esteja entre 0,20 % e 0,50 % por peso, preferencialmente entre 0,25 % e 0,45 % por peso.

[0021] A quantidade de ácido metilglutárico empregue é em geral tal que a razão de ácido metilglutárico em relação à quantidade de sílica, expressa como SiO_2 , presente no bolo de filtração (aquando da adição de ácido metilglutárico) esteja entre 0,75 % e 2 % por peso, preferencialmente entre 1 % e 1,75 % por peso, em particular entre 1,1 % e 1,5 % por peso.

[0022] Na invenção, o bolo de filtração pode ser opcionalmente lavado.

[0023] A sílica precipitada assim obtida após a operação de liquefação é subsequentemente seca. Esta operação de secagem pode ser levada a cabo por qualquer meio conhecido *per se*.

[0024] Preferencialmente, a operação de secagem é levada a cabo por atomização. Para esta finalidade pode ser feito uso de qualquer tipo de atomizador adequado, em particular um atomizador rotativo, de bocal, de pressão de líquido ou de dois fluidos. Em geral, quando a filtração é levada a cabo usando um filtro-prensa, é usado um atomizador de bocal e, quando a filtração é levada a cabo usando um filtro de vácuo, é usado um atomizador rotativo.

[0025] Quando a operação de secagem é levada a cabo usando um atomizador de bocal, a sílica precipitada capaz de ser então obtida existe usualmente na forma de esférulas substancialmente esféricas.

[0026] Após conclusão desta operação de secagem é opcionalmente possível levar a cabo uma etapa de moagem do produto recuperado; a sílica precipitada capaz de ser então obtida existe geralmente na forma de um pó.

[0027] Quando a operação de secagem é levada a cabo usando um atomizador rotativo, a sílica capaz de ser então obtida pode existir na forma de um pó.

[0028] Finalmente, o produto, seco (em particular por um atomizador rotativo) ou moído como indicado acima, pode ser opcionalmente sujeito a uma etapa de aglomeração que compreende, por exemplo, uma compressão direta, uma granulação a úmido (isto é, com o uso de um ligante, tal como água, suspensão de sílica, e similares), uma extrusão ou, preferencialmente, uma

compactação a seco. Quando é empregue esta última técnica pode se provar ser oportuno, antes de se levar a cabo a compactação, desarejar (operação também referida como pré-densificação ou desgaseificação) os produtos pulverulentos de modo a se remover o ar incluído neles e proporcionar compactação mais uniforme.

[0029] A sílica precipitada capaz de ser então obtida por esta etapa de aglomeração existe geralmente na forma de grânulos.

[0030] Outro assunto da presente invenção é um processo específico para a preparação de uma sílica precipitada do tipo compreendendo a reação de precipitação entre um silicato e um agente de acidificação, pela qual é obtida uma suspensão de sílica precipitada, seguida pela separação e a secagem desta suspensão, caracterizado por compreender as seguintes etapas sucessivas:

- a reação de precipitação é levada a cabo do seguinte modo:

- (i) é formado um fundo de vaso inicial compreendendo pelo menos uma porção da quantidade total do silicato envolvido na reação e um eletrólito, sendo a concentração de silicato (expressa como SiO_2) no referido fundo de vaso inicial menos do que 100 g/L e, preferencialmente, sendo a concentração de eletrólito no referido fundo de vaso inicial menos do que 19 g/L,

- (ii) é adicionado o agente de acidificação ao referido fundo de vaso até ser obtido um valor do pH do meio de reação de pelo menos 7,0, em particular de entre 7 e 8,5,

- (iii) o agente de acidificação e, se apropriado, simultaneamente a quantidade restante do silicato é/são adicionado(s) ao meio de reação,

- a suspensão de sílica obtida é filtrada,

- o bolo de filtração obtido após conclusão da filtração é sujeito a uma operação de liquefação compreendendo a adição de um composto de alumínio,

- o bolo de filtração assim obtido, preferencialmente exibindo um conteúdo de sólidos de no máximo 25 % por peso, é seco,

sendo o referido processo caracterizado por o ácido metilglutárico ser adicionado ao bolo de filtração, ou durante a operação de liquefação, ou após a operação de liquefação e antes da etapa de secagem.

[0031] Aquilo que está indicado na consideração acima sobre o assunto da operação de liquefação, da adição de ácido metilglutárico e das três formas alternativas do processo se aplica ao presente processo de acordo com a invenção.

[0032] A escolha do agente de acidificação e do silicato é feita de um modo bem conhecido *per se*.

[0033] É feito geralmente uso, como agente de acidificação, de um ácido inorgânico forte, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido clorídrico, ou também de um ácido orgânico, tal como ácido acético, ácido fórmico ou ácido carbônico.

[0034] O agente de acidificação pode estar diluído ou concentrado; a sua normalidade pode estar entre 0,4 e 36 N, por exemplo entre 0,6 e 1,5 N.

[0035] Em particular, no caso onde o agente de acidificação é ácido sulfúrico, a sua concentração pode estar entre 40 e 180 g/L, por exemplo entre 60 e 130 g/L.

[0036] Pode ser feito uso, como silicato, de qualquer forma comum de silicatos, tais como metassilicatos, dissilicatos e vantajosamente um silicato de metal alcalino, em particular silicato de sódio ou potássio.

[0037] O silicato pode exibir uma concentração (expressa como SiO_2) de entre 40 e 330 g/L, por exemplo entre 60 e 300 g/L.

[0038] Preferencialmente é feito uso, como silicato, de silicato de sódio.

[0039] No caso onde é feito uso de silicato de sódio, este último exibe geralmente uma razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ por peso de entre 2 e 4, em particular entre 2,4 e 3,9, por exemplo entre 3,1 e 3,8.

[0040] Durante a etapa (i) é formado um fundo de vaso que compreende silicato e um eletrólito. A quantidade de silicato presente no fundo de vaso inicial representa vantajosamente somente uma porção da quantidade total de silicato envolvida na reação.

[0041] No que diz respeito ao eletrólito presente no fundo de vaso inicial (etapa (i)), este termo é entendido aqui como normalmente aceite, isto é, significa qualquer substância iônica ou molecular que, quando está em solução, se

decompõe ou se dissocia para formar íons ou partículas carregadas; pode ser feita menção, como eletrólito, de um sal do grupo dos metais alcalinos e metais alcalinoterrosos, em particular o sal do metal de silicato de início e do agente de acidificação, por exemplo cloreto de sódio no caso da reação de um silicato de sódio com ácido clorídrico ou, preferencialmente, sulfato de sódio no caso da reação de um silicato de sódio com ácido sulfúrico.

[0042] De acordo com uma característica deste processo de preparação, a concentração de eletrólito no fundo de vaso inicial é menos do que 19 g/L, em particular menos do que 18 g/L, especialmente menos do que 17 g/L, por exemplo menos do que 15 g/L (enquanto é geralmente maior do que 6 g/L).

[0043] De acordo com outra característica deste processo, a concentração de silicato (expressa como SiO_2) no fundo de vaso é menos do que 100 g/L. Preferencialmente, esta concentração é menos do que 80 g/L, em particular do que 70 g/L. Em particular, quando o ácido usado para a neutralização exibe uma concentração elevada, em particular de mais do que 70 %, é então aconselhável trabalhar com um fundo de vaso inicial de silicato, a concentração de SiO_2 do qual é menos do que 80 g/L.

[0044] A adição do agente de acidificação na etapa (ii) leva a uma queda correlativa no pH do meio de reação e é levada a cabo até ser alcançado um valor de pH do meio de reação de pelo menos 7, em particular de entre 7 e 8,5, por exemplo de entre 7,5 e 8,5.

[0045] Logo que o valor de pH desejado tenha sido alcançado, e no caso de um fundo de vaso inicial compreendendo somente uma porção da quantidade total do silicato envolvida, uma adição simultânea de agente de acidificação e da quantidade restante de silicato é depois vantajosamente levada a cabo na etapa (iii).

[0046] Esta adição simultânea é geralmente levada a cabo de um tal modo que o valor do pH do meio de reação seja sempre igual (até dentro de +/- 0,1) àquele alcançado após conclusão da etapa (ii).

[0047] Após conclusão da etapa (iii) e em particular após a adição simultânea acima mencionada, uma maturação do meio de reação (suspensão

aquosa) obtido pode ser levada a cabo, ao pH obtido após conclusão da etapa (iii), em geral com agitação, por exemplo durante 2 a 45 minutos, em particular durante 3 a 30 minutos.

[0048] Finalmente é possível, tanto no caso de um fundo de vaso inicial compreendendo somente uma porção da quantidade total de silicato envolvida como no caso de um fundo de vaso inicial compreendendo a quantidade total de silicato envolvida, após a precipitação, em uma etapa subsequente opcional, adicionar uma quantidade adicional de agente de acidificação ao meio de reação. Esta adição é geralmente levada a cabo até ser obtido um valor de pH de entre 3 e 6,5, preferencialmente entre 4 e 6,5.

[0049] A temperatura do meio de reação está geralmente entre 75 e 97 °C, preferencialmente entre 80 e 96 °C.

[0050] De acordo com uma forma alternativa deste processo de preparação, a reação é levada a cabo a uma temperatura constante de entre 75 e 97 °C. De acordo com outra forma alternativa deste processo, a temperatura no final da reação é mais elevada do que a temperatura no início da reação; assim, a temperatura no início da reação é preferencialmente mantida entre 75 e 90 °C; logo, a temperatura é aumentada em alguns minutos, preferencialmente até um valor de entre 90 e 97 °C, à qual é mantida até ao final da reação.

[0051] Após conclusão das etapas que foram acabadas de ser descritas é obtida uma pasta de sílica, cuja pasta é subsequentemente separada (separação líquido/sólido). Esta separação compreende normalmente uma filtração, seguida, se necessário, por uma operação de lavagem, levada a cabo por meio de qualquer método adequado, por exemplo por meio de um filtro de cinto, um filtro de vácuo ou, preferencialmente, um filtro-prensa.

[0052] O bolo de filtração é depois sujeito a uma operação de liquefação compreendendo a adição de um composto de alumínio. De acordo com a consideração acima, o ácido metilglutárico é adicionado durante ou após a operação de liquefação. De acordo com uma forma alternativa preferida, o ácido metilglutárico é adicionado ao bolo de filtração desintegrado após a operação de liquefação.

[0053] O bolo de filtração desintegrado é subsequentemente seco.

[0054] Preferencialmente, em este processo de preparação, a suspensão de sílica precipitada obtida após a operação de liquefação deve exibir, imediatamente antes de ser seca, um conteúdo de sólidos de no máximo 25 % por peso, em particular de no máximo 24 % por peso, especialmente de no máximo 23 % por peso, por exemplo, de no máximo 22 % por peso.

[0055] Esta operação de secagem pode ser levada a cabo de acordo com qualquer meio conhecido *per se*. Preferencialmente, a operação de secagem é levada a cabo por atomização. Para esta finalidade pode ser feito uso de qualquer tipo de atomizador adequado, em particular um atomizador rotativo, de bocal, de pressão de líquido ou de dois fluidos. Em geral, quando a filtração é levada a cabo usando um filtro-prensa, é usado um atomizador de bocal e, quando a filtração é levada a cabo usando um filtro de vácuo, é usado um atomizador rotativo.

[0056] Quando a operação de secagem é levada a cabo usando um atomizador de bocal, a sílica precipitada capaz de ser então obtida existe usualmente na forma de esférulas substancialmente esféricas. Após conclusão desta operação de secagem é opcionalmente possível levar a cabo uma etapa de moagem do produto recuperado; a sílica precipitada capaz de ser então obtida existe geralmente na forma de um pó.

[0057] Quando a operação de secagem é levada a cabo usando um atomizador rotativo, a sílica precipitada capaz de ser então obtida pode existir na forma de um pó.

[0058] Finalmente, o produto seco (em particular por um atomizador rotativo) ou moído como indicado acima aglomeração, que consiste, por exemplo, em uma compressão direta, uma granulação a úmido (isto é, com uso de um ligante, tal como água, suspensão de sílica, e similares), uma extrusão ou, preferencialmente, uma compactação a seco. Quando é empregue esta última técnica pode se provar ser oportuno, antes de se levar a cabo a compactação, desarejar (operação também referida como pré-densificação ou desgaseificação)

os produtos pulverulentos de modo a se remover o ar incluído neles e proporcionar compactação mais uniforme.

[0059] A sílica precipitada capaz de ser então obtida por esta etapa de aglomeração existe geralmente na forma de grânulos.

[0060] A invenção se relaciona também com as sílicas precipitadas obtidas ou capazes de serem obtidas pelo processo de acordo com a invenção.

[0061] Em geral, estas sílicas precipitadas exibem, à sua superfície, moléculas de ácido metilglutárico e/ou do carboxilato correspondendo ao ácido metilglutárico.

[0062] Um assunto adicional da presente invenção é uma sílica precipitada com as características específicas, que pode ser usada em particular como enchimento alternativo para composições de polímero, as proporcionando vantajosamente com uma redução na sua viscosidade e uma melhoria nas suas propriedades dinâmicas, enquanto se retêm as suas propriedades mecânicas.

[0063] Na consideração que se segue, a superfície específica BET é determinada de acordo com o método de Brunauer - Emmett - Teller descrito em *The Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, página 309, fevereiro 1938, e correspondendo ao padrão NF ISO 5794-1, Apêndice D (junho 2010). A superfície específica CTAB é a superfície externa, que pode ser determinada de acordo com o padrão NF ISO 5794-1, Apêndice G (junho 2010).

[0064] O conteúdo de ácido policarboxílico + carboxilato correspondente denotado (C), expresso como carbono total, pode ser medido usando um analisador de carbono/enxofre, tal como o Horiba EMIA 320 V2. O princípio do analisador de carbono/enxofre é baseado na combustão de uma amostra sólida de oxigênio em uma fornalha de indução (ajustada até aproximadamente 170 mA) e na presença de aceleradores da combustão (aproximadamente 2 gramas de tungstênio (em particular, Lecocel 763-266) e aproximadamente 1 grama de ferro). A análise dura aproximadamente 1 minuto.

[0065] O carbono presente na amostra a ser analisada (peso de aproximadamente 0,2 gramas) se combina com o oxigênio para formar CO₂, CO.

Estes gases de descompressão são subseqüentemente analisados por um detetor de infravermelhos.

[0066] A umidade da amostra e da água produzida durante estas reações de oxidação é removida por passagem sobre um cartucho compreendendo um agente desidratante (percloroeto de magnésio) de modo a não interferir com a medição de infravermelhos.

[0067] O resultado é expresso como percentagem por peso de carbono elementar.

[0068] O conteúdo de alumínio, denotado (Al), pode ser determinado por fluorescência de raios X de dispersão de comprimento de onda, por exemplo com um espectrômetro Panalytical 2400 ou, preferencialmente, com um espectrômetro Panalytical MagixPro PW2540. O princípio do método de medição por fluorescência de raios X é como se segue:

- a moagem da sílica é necessária quando é proporcionada na forma de esférulas substancialmente esféricas (microesférulas) ou de grânulos, até ser obtido um pó homogêneo. A moagem pode ser levada a cabo com um almofariz de ágata (moagem de 15 gramas de sílica aproximadamente durante um tempo de 2 minutos) ou qualquer tipo de triturador não compreendendo alumínio,
- o pó é analisado como está em um vaso tendo um diâmetro de 40 mm com um filme de polipropileno com uma espessura de 6 μm , sob uma atmosfera de hélio, a um diâmetro de irradiação de 37 mm, e a quantidade de sílica analisada é 9 cm^3 . A medição do conteúdo de alumínio, que requer no máximo 5 minutos, é obtida a partir da linha $K\alpha$ (ângulo $2\theta = 145^\circ$, cristal PE002, colimador de 550 μm , detetor de fluxo de gás, tubo de ródio, 32 kV e 125 mA). A intensidade desta linha é proporcional ao conteúdo de alumínio. É possível empregar uma pré-calibração levada a cabo usando outro método de medição, tal como ICP-AES (Plasma Indutivelmente Acoplado – Espectroscopia de Emissão Atômica).

[0069] O conteúdo de alumínio pode ser também medido por qualquer outro método adequado, por exemplo por ICP-AES após dissolução em água na presença de ácido fluorídrico.

[0070] A presença de ácido metilglutárico na forma de ácido e/ou na forma de carboxilato pode ser estabelecida por infravermelhos de superfície e Infravermelhos de diamante-ATR (Reflexão Total Atenuada).

[0071] A análise de infravermelhos de superfície (por transmissão) é levada a cabo em um espectrômetro Bruker Equinox em um pélete de produto puro. O pélete é obtido após moagem da sílica como está em um almofariz de ágata e peletização 2 T/cm² durante 10 segundos. O diâmetro do pélete é 17 mm. O peso do pélete está entre 10 e 20 mg. O pélete assim obtido é colocado na câmara de elevado vácuo (10⁻⁷ mbar) do espectrômetro durante uma hora à temperatura ambiente antes da análise por transmissão. A aquisição tem lugar sob elevado vácuo (condições de aquisição: de 400 cm⁻¹ a 6000 cm⁻¹; número de rastreios: 100; resolução: 2 cm⁻¹).

[0072] A análise de diamante-ATR, levada a cabo em um espectrômetro Bruker Tensor 27, consiste na deposição, no diamante, da ponta de uma espátula de sílica pré-moída em um almofariz de ágata e depois na execução de uma pressão. O espectro de infravermelhos é registrado no espectrômetro em 20 rastreios, de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. A resolução é 4 cm⁻¹.

[0073] A razão denotada (R) é determinada pela seguinte relação:

$$(R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times \frac{C}{C_{Theo}} \right) \times M_{Al} \right]}{(Al \times M_{Ac})},$$

na qual:

- N é o número de grupos funcionais carboxílicos ácido metilglutárico (N é igual a 2),
- (C) e (Al) são os conteúdos como definidos acima,
- C_T é o conteúdo de carbono do ácido metilglutárico,
- M_{Al} é o peso molecular de alumínio,
- M_{Ac} é o peso molecular do ácido metilglutárico.

[0074] O componente dispersivo da energia superficial γ_s^d é determinado por cromatografia gasosa inversa. A moagem da sílica é geralmente necessária

quando é proporcionada na forma de grânulos, seguida por crivagem, por exemplo, a 106 μm - 250 μm .

[0075] A técnica usada para calcular o componente dispersivo da energia superficial γ_s^d é Cromatografia Gasosa Inversa a Diluição Infinita (IGC-ID) a 110 °C usando uma série de alcanos (alcanos normais) variando de 6 a 10 átomos de carbono, uma técnica baseada em cromatografia gasosa mas onde os papéis da fase móvel e da fase estacionária (empacotamento) são revertidos. Em este exemplo, a fase estacionária na coluna é substituída pelo material (sólido) a ser analisado, em este exemplo a sílica precipitada. No que diz respeito à fase móvel consiste no gás transportador (hélio) e nas moléculas "sonda" escolhidas como uma função da sua capacidade de interação. As medições são sucessivamente levadas a cabo com cada molécula sonda. Para cada medição, cada molécula sonda é injetada na coluna, em uma quantidade muito pequena (diluição infinita), como uma mistura com metano. O metano é usado para se determinar o t_0 , o tempo morto da coluna.

[0076] A subtração deste tempo morto t_0 do tempo de retenção da sonda injetada resulta no tempo de retenção líquido (t_N) desta última.

[0077] Estas condições de operação, específicas para a diluição infinita, significam que estes tempos de retenção refletem somente a interatividade da amostra no que diz respeito a estas moléculas. Fisicamente, t_N corresponde ao tempo médio que a molécula sonda gastou em contato com a fase estacionária (o sólido analisado). Para cada molécula sonda injetada são medidos três tempos de retenção líquidos t_N . O valor médio e o correspondente desvio padrão são usados para se determinar os volumes de retenção específicos (V_g^0) com base na seguinte relação (fórmula [1]).

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_S} \times \frac{273,15}{T} \quad \text{fórmula [1]}$$

[0078] Este último corresponde ao volume de gás transportador (devolvido a 0 °C) necessário para eluir a molécula sonda por 1 grama de fase estacionária (sólido examinado). Esta quantidade padrão torna possível comparar os resultados, sejam quais forem o caudal de gás transportador e o peso de fase

estacionária usados. A fórmula [1] envolve: M_s o peso de sólido na coluna, D_c o caudal do gás transportador e T a temperatura de medição.

[0079] O volume de retenção específico é subsequentemente usado para aceder a ΔG_a , a variação na entalpia livre de adsorção da sonda, de acordo com a fórmula [2], com R a constante de gás ideal universal ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), no sólido presente na coluna.

$$\Delta G_a = RT.Ln(V_g^0) \quad \text{fórmula [2]}$$

[0080] Esta quantidade ΔG_a é o ponto de partida para a determinação do componente dispersivo da energia superficial (γ_s^d). Esta última é obtida por representação gráfica da linha direita representando a variação na entalpia livre de absorção (ΔG_a) como uma função do número de carbonos n_c das sondas de n -alcano, como mostrado na tabela em baixo.

Sondas de n -alcano	n_c
n -hexano	6
n -heptano	7
n -octano	8
n -nonano	9
n -decano	10

[0081] É depois possível determinar o componente dispersivo da energia superficial γ_s^d a partir do declive $\Delta G_a^{CH_2}$ da linha direita dos alcanos normais, correspondendo à entalpia livre de absorção do grupo metileno, obtido para uma temperatura de medição de $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0082] O componente dispersivo da energia superficial γ_s^d é depois relacionado com a entalpia livre de absorção $\Delta G_a^{CH_2}$ do grupo metileno (método de Dorris e Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362) pela seguinte relação:

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4N_A^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}}$$

com N_A sendo o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_{CH_2} a área ocupada por um grupo metileno adsorvido ($0,06 \text{ nm}^2$) e γ_{CH_2} a energia superficial de um sólido

consistindo somente em grupo metileno e determinada em polietileno (35,6 mJ/m² a 20 °C).

[0083] O número de coordenação do alumínio é determinado por NMR em alumínio sólido.

[0084] A técnica usada para medir a captação de água consiste geralmente na colocação da amostra de sílica pré-seca sob dadas condições de umidade relativa durante um tempo pré-determinado; a sílica hidrata então, o que faz com que o peso da amostra mude de um valor inicial w (no estado seco) até um valor final $w + dw$. "Captação de água" de uma sílica denota especificamente, em particular ao longo da continuação da consideração, a razão dw/w (isto é, o peso de água incorporado na amostra em relação ao peso da amostra no estado seco), expressa como percentagem, calculada para uma amostra de sílica sujeita às seguintes condições durante o método de medição:

- secagem preliminar: 8 horas, a 150 °C;
- hidratação: 24 horas, a 20 °C, e sob uma umidade relativa de 70 %.

[0085] O protocolo experimental empregue consiste em sucessivamente:

- medir precisamente aproximadamente 2 gramas da sílica a ser testada;
- secar, durante 8 horas, a sílica assim pesada em um forno ajustado até uma temperatura de 105 °C;
- determinar o peso w da sílica obtida após conclusão desta operação de secagem;
- colocar, durante 24 horas, a 20 °C, a sílica seca em um recipiente fechado, tal como um exsiccador, compreendendo uma mistura de água/glicerol, tal que a umidade relativa do meio fechado seja 70 %;
- determinar o peso ($w + dw$) da sílica obtida subsequentemente a este tratamento a umidade relativa de 70 % durante 24 horas, sendo a medição deste peso levada a cabo imediatamente após se ter removido a sílica do exsiccador, de modo a prevenir variação no peso da sílica sob a influência da mudança na higrometria entre o meio a umidade relativa de 70 % e a atmosfera do laboratório.

[0086] Os volumes dos poros e os diâmetros dos poros são medidos por porosimetria de mercúrio (Hg) usando um porosímetro Micromeritics Autopore 9520 e são calculados pela relação de Washburn com um ângulo de contato teta igual a 130° e uma tensão superficial gama igual a 484 dynes/cm (padrão DIN 66133). A preparação de cada amostra é levada a cabo como se segue: cada amostra é pré-seca em um forno a 200°C durante 2 horas.

[0087] A capacidade das sílicas de se dispersarem e se desaglomerarem pode ser quantificada por meio do teste de desaglomeração específico em baixo.

[0088] Uma medição do tamanho das partículas é levada a cabo (por difração por *laser*) em uma suspensão de sílica desaglomerada previamente por ultrassonicação; a capacidade da sílica de se desaglomerar (clivagem dos objetos de 0,1 a várias centenas de microns) é assim medida. A desaglomeração sob ultrassons é levada a cabo usando um sonicador Vibracell Bioblock (600 W) equipado com uma sonda tendo um diâmetro de 19 mm. A medição do tamanho das partículas é levada a cabo por difração por *laser* em um dimensionador de partículas Sympatec Helios/BF (equipado com uma lente ótica do tipo R3 (0,9 - 175 μm)), empregando a teoria de Fraunhofer.

[0089] 2 gramas (+/- 0,1 gramas) de sílica são introduzidos em uma proveta de 50 mL (altura: 7,5 cm e diâmetro: 4,5 cm) e o peso é constituído até 50 gramas por adição de 48 gramas (+/- 0,1 gramas) de água desionizada. Uma suspensão de sílica aquosa a 4 % é assim obtida.

[0090] A desaglomeração sob ultrassons é subsequentemente levada a cabo como se segue: o botão "TIMER" do sonicador é carregado e o tempo é ajustado para 5 minutos 30 segundos. A amplitude da sonda (correspondendo à potência nominal) é ajustada para 80 % e depois a sonda de ultrassons é imersa ao longo de 5 centímetros na suspensão de sílica presente na proveta. A sonda de ultrassons é depois ligada e a desaglomeração é levada a cabo durante 5 minutos 30 segundos a amplitude da sonda a 80 %.

[0091] A medição do tamanho das partículas é subsequentemente levada a cabo por introdução, no vaso do dimensionador das partículas, de um volume V

(expresso em mL) da suspensão, sendo este volume tal que seja alcançada densidade ótica a 9 % no dimensionador de partículas.

[0092] O diâmetro mediano $\text{Ø}50$, após desaglomeração com ultrassons, é tal que 50 % das partículas por volume tenham um tamanho de menos do que $\text{Ø}50$ e 50 % tenham um tamanho de mais do que $\text{Ø}50$. O valor do diâmetro mediano $\text{Ø}50$ que é obtido diminui em proporção à medida que a capacidade da sílica de se desaglomerar aumenta.

[0093] É também possível determinar a razão ($10 \times V/\text{densidade ótica da suspensão detetada pelo dimensionador de partículas}$), correspondendo a densidade ótica ao valor verdadeiro detetado pelo dimensionador de partículas durante a introdução da sílica.

[0094] Esta razão (fator de desaglomeração FD) é indicativo do conteúdo de partículas com um tamanho de menos do que $0,1 \mu\text{m}$ que não são detetadas pelo dimensionador de partículas. Esta razão aumenta na proporção à medida que a capacidade da sílica de se desaglomerar aumenta.

[0095] O pH é medido de acordo com o seguinte método derivando do padrão ISO 787/9 (pH de uma suspensão em água a 5 %):

Equipamento:

- medidor de pH calibrado (precisão de leitura até $1/100^\circ$)
- eletrodo de vidro combinado
- proveta de 200 mL
- cilindro de medição de 100 mL
- balança precisa até dentro de cerca de 0,01 g.

Procedimento:

[0096] 5 gramas de sílica são pesados até dentro de cerca de 0,01 gramas na proveta de 200 mL. 95 mL de água, medidos usando o cilindro de medição graduado, são subsequentemente adicionados ao pó de sílica. A suspensão assim obtida é vigorosamente agitada (agitador magnético) durante 10 minutos. A medição do pH é depois levada a cabo.

[0097] A sílica precipitada de acordo com a invenção é caracterizada por ter:

- uma área superficial BET de entre 45 e 550 m²/g, em particular entre 70 e 370 m²/g, especialmente entre 80 e 300 m²/g,
- um conteúdo (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondente, expresso como carbono total, de pelo menos 0,15 % por peso, em particular de pelo menos 0,20 % por peso,
- um conteúdo de alumínio (Al) de pelo menos 0,20 % por peso, em particular de pelo menos 0,25 % por peso.

[0098] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode em particular exibir uma superfície específica BET de entre 100 e 240 m²/g, em particular entre 120 e 190 m²/g, por exemplo entre 130 e 170 m²/g.

[0099] A sílica precipitada de acordo com a invenção podem em particular exibir um conteúdo (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondente, expresso como carbono total, de pelo menos 0,25 % por peso, em particular de pelo menos 0,30 % por peso, por exemplo de pelo menos 0,35 % por peso, de fato mesmo de pelo menos 0,45 % por peso.

[00100] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode em particular exibir um conteúdo de alumínio (Al) de pelo menos 0,30 % por peso, em particular de pelo menos 0,33 % por peso. Exibe geralmente um conteúdo de alumínio (Al) de menos do que 1 % por peso, em particular de no máximo 0,50 % por peso, por exemplo de no máximo 0,45 % por peso.

[00101] A presença dos ácidos policarboxílicos e/ou dos carboxilatos correspondendo aos ácidos policarboxílicos à superfície da sílica de acordo com a invenção pode ser ilustrada pela presença de ombros característicos das ligações C-O e C=O, visíveis nos espectros de infravermelhos, obtidos em particular por infravermelhos de superfície (transmissão) ou infravermelhos de diamante-ATR (em particular entre 1540 e 1590 cm⁻¹ e entre 1380 e 1420 cm⁻¹ para C-O, e entre 1700 e 1750 cm⁻¹ para C=O).

[00102] Em geral, a sílica precipitada de acordo com a invenção exibe, à sua superfície, moléculas de ácido metilglutárico na forma de ácido e/ou na forma carboxilato.

[00103] Em geral, a sílica precipitada de acordo com a invenção tem uma superfície específica CTAB de entre 40 e 525 m²/g, em particular entre 70 e 350 m²/g, especialmente entre 80 e 310 m²/g, por exemplo, entre 100 e 240 m²/g. Pode estar em particular entre 130 e 200 m²/g, por exemplo, entre 140 e 190 m²/g.

[00104] Em geral, a sílica precipitada de acordo com a invenção exibe uma razão superfície específica BET/superfície específica CTAB de entre 0,9 e 1,2, isto é, exibe uma baixa microporosidade.

[00105] Preferencialmente, a sílica precipitada de acordo com a invenção tem uma razão (R) entre 0,4 e 3,5, em particular entre 0,4 e 2,5. Esta razão (R) pode estar também entre 0,5 e 3,5, em particular entre 0,5 e 2,5, especialmente entre 0,5 e 2, por exemplo, entre 0,8 e 2, de fato mesmo entre 0,8 e 1,8, ou entre 0,8 e 1,6.

[00106] Preferencialmente, a sílica precipitada de acordo com a invenção exibe um componente dispersivo da energia superficial γ_s^d de menos do que 43 mJ/m², em particular de menos do que 42 mJ/m².

[00107] Pode exibir um componente dispersivo da energia superficial γ_s^d de pelo menos 40 mJ/m² e de menos do que 43 mJ/m², em particular de estritamente entre 40 e 43 mJ/m², por exemplo de estritamente entre 40 e 42 mJ/m².

[00108] Preferencialmente, a sílica de acordo com a invenção exibe um componente dispersivo da energia superficial γ_s^d de menos do que 40 mJ/m², em particular de menos do que 35 mJ/m².

[00109] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode ter uma distribuição específica do número de coordenação do alumínio, determinado por NMR em alumínio sólido. Em geral, no máximo 85 % por número, em particular no máximo 80 % por número, em particular entre 70 % e 85 % por número, por exemplo, entre 70 % e 80 % por número, dos átomos de alumínio da sílica de acordo com a invenção podem exibir um número de coordenação tetraédrico, isto é, podem estar em um local tetraédrico. Em particular, entre 15 % e 30 % por número, por exemplo, entre 20 % e 30 % por número, dos átomos de alumínio da sílica de acordo com a invenção podem exibir um número de coordenação

pentaédrico ou octaédrico, isto é, podem estar em um local pentaédrico ou octaédrico.

[00110] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode exibir uma captação de água de mais do que 6 %, em particular de mais do que 7 %, especialmente de mais do que 7,5 %, por exemplo, de mais do que 8 %, de fato mesmo de mais do que 8,5 %.

[00111] Em geral, a sílica precipitada de acordo com a invenção exibe uma capacidade elevada de se dispersar (em particular em elastômeros) e de se desaglomerar.

[00112] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode exibir um diâmetro $\varnothing 50$, após desaglomeração com ultrassons, de no máximo 5 μm , preferencialmente de no máximo 4 μm , em particular de entre 3,5 e 2,5 μm .

[00113] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode exibir um fator de desaglomeração FD por ultrassons de mais do que 5,5 mL, em particular de mais do que 7,5 mL, por exemplo de mais do que 12 mL.

[00114] Outro parâmetro da sílica precipitada obtida de acordo com a invenção pode residir na distribuição do seu volume dos poros e em particular na distribuição do volume dos poros que é gerado pelos poros tendo diâmetros de menos do que ou iguais a 400 Å. Este último volume corresponde ao volume dos poros útil dos enchimentos empregues no reforço de elastômeros. Em geral, a análise dos programas mostra que esta sílica, igualmente bem na forma de esférulas substancialmente esféricas (microesférulas), de pó ou de grânulos, tem preferencialmente uma distribuição dos poros tal que o volume dos poros gerado pelos poros tendo um diâmetro de entre 175 e 275 Å (V2) represente pelo menos 50 %, em particular pelo menos 55 %, especialmente entre 55 % e 65 %, por exemplo entre 55 % e 60 %, do volume dos poros gerado pelos poros com diâmetros de menos do que ou iguais a 400 Å (V1). Quando a sílica precipitada de acordo com a invenção é proporcionada na forma de grânulos pode ter opcionalmente uma distribuição dos poros tal que o volume dos poros gerado pelos poros tendo um diâmetro de entre 175 e 275 Å (V2) represente pelo menos 60 % do volume dos poros gerado pelos poros com diâmetros de menos do que ou iguais a 400 Å (V1).

[00115] A sílica precipitada de acordo com a invenção exhibe preferencialmente um pH de entre 3,5 e 7,5, mais preferencialmente ainda entre 4 e 7, em particular entre 4,5 e 6.

[00116] A sílica precipitada de acordo com a invenção pode ser proporcionada em qualquer estado físico, isto é, pode ser proporcionada na forma de esférulas substancialmente esféricas (microesférulas), de um pó ou de grânulos.

[00117] Pode ser assim proporcionada na forma de esférulas substancialmente esféricas com um tamanho médio de pelo menos 80 μm , preferencialmente de pelo menos 150 μm , em particular de entre 150 e 270 μm ; este tamanho médio é determinado de acordo com o padrão NF X 11507 (dezembro 1970) por crivagem a seco e determinação do diâmetro correspondendo a um sobretamanho cumulativo de 50 %.

[00118] Pode ser também proporcionada na forma de um pó com um tamanho médio de pelo menos 3 μm , em particular de pelo menos 10 μm , preferencialmente de pelo menos 15 μm .

[00119] Pode ser proporcionada na forma de grânulos (geralmente de forma substancialmente paralelepípedica) com um tamanho de pelo menos 1 mm, por exemplo de entre 1 e 10 mm, em particular ao longo do eixo da sua maior dimensão.

[00120] A sílica de acordo com a invenção é preferencialmente obtida pelo processo descrito acima, em particular o processo de preparação específico.

[00121] Vantajosamente, as sílicas precipitadas de acordo com a presente invenção ou (capazes de serem) obtidas pelo processo de acordo com a invenção descrito acima conferem, às composições poliméricas (elastoméricas) nas quais são introduzidas, um compromisso altamente satisfatório em propriedades, em particular uma redução na sua viscosidade e preferencialmente uma melhoria nas suas propriedades dinâmicas, enquanto retêm as suas propriedades dinâmicas. Tornam assim vantajosamente possível uma melhoria no compromisso entre propriedades de processamento/reforço/histerese. Preferencialmente exibem uma

boa capacidade de se dispersarem e se desaglomerarem em composições poliméricas (elastoméricas).

[00122] As sílicas precipitadas de acordo com a presente invenção ou (capazes de serem) obtidas pelo processo descrito acima de acordo com a invenção podem ser usadas em numerosas aplicações.

[00123] Elas podem ser empregues, por exemplo, como suporte de catalisadores, como absorvente para materiais ativos (em particular suporte para líquidos, especialmente usado em alimentos, tais como vitaminas (vitamina E) ou cloreto de colina), em polímero, especialmente elastômero, ou composições de silicone, como agente viscosificador, texturizador ou antiaglomerante, como componente separador de bateria, ou como aditivo para pasta de dentes, cimento ou papel.

[00124] No entanto, elas encontram uma aplicação particularmente vantajosa no reforço de polímeros naturais ou sintéticos.

[00125] As composições de polímero nas quais elas podem ser usadas, em particular como enchimento de reforço, são geralmente baseadas em um ou mais polímeros ou copolímeros (especialmente bipolímeros ou terpolímeros), em particular em um ou mais elastômeros, preferencialmente exibindo pelo menos uma temperatura de transição vítrea de entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$, por exemplo entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[00126] Pode ser feita menção em particular, como polímeros possíveis, de polímeros de dieno, em particular elastômeros de dieno.

[00127] Por exemplo, pode ser feito uso de polímeros ou copolímeros (em particular bipolímeros ou terpolímeros) derivando de monômeros alifáticos ou aromáticos, compreendendo pelo menos uma insaturação (tal como, em particular, etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrila, isobutileno ou acetato de vinila), acrilato de polibutila, ou suas misturas; pode ser também feita menção de elastômeros de silicone, elastômeros funcionalizados, por exemplo, funcionalizados por grupos químicos posicionados ao longo da cadeia macromolecular e/ou em uma ou mais das suas extremidades (por exemplo, por

grupos funcionais capazes de reagirem com a superfície da sílica), e polímeros halogenados. Pode ser feita menção de poliamidas.

[00128] O polímero (copolímero) pode ser um polímero (copolímero) em volume, um látex de polímero (copolímero) ou então uma solução de polímero (copolímero) em água ou em qualquer outro líquido dispersante apropriado.

[00129] Pode ser feita menção, como elastômeros de dieno, por exemplo, de polibutadienos (BRs), poliisoprenos (IRs), copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno, ou suas misturas, e em particular copolímeros de estireno/butadieno (SBRs, em particular ESBRs (emulsão) ou SSBRs (solução)), copolímeros de isopreno/butadieno (BIRs), copolímeros de isopreno/estireno (SIRs), copolímeros de isopreno/butadieno/estireno (SBIRs), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDMs), e também polímeros funcionalizados associados (exibindo, por exemplo, grupos polares pendentes ou grupos polares na extremidade da cadeia, que podem interagir com a sílica).

[00130] Pode ser também feita menção de borracha natural (NR) e borracha natural epoxidada (ENR).

[00131] As composições de polímero podem ser vulcanizadas com enxofre (são depois obtidos vulcanizados) ou reticuladas, em particular com peróxidos ou outros sistemas de reticulação (por exemplo, diaminas ou resinas fenólicas).

[00132] Em geral, as composições de polímero compreendem adicionalmente pelo menos um agente acoplante (sílica/polímero) e/ou pelo menos um agente de cobertura; podem também compreender, *inter alia*, um antioxidante.

[00133] Pode ser feito em particular uso, como agentes acoplantes, como exemplos não limitantes, de polissulfetos de silano "simétricos" ou "não simétricos"; pode ser feita mais particularmente menção de polissulfetos de bis(alcoxila(C₁-C₄)alquila(C₁-C₄)sililalquila(C₁-C₄)) (em particular dissulfetos, trissulfetos ou tetrassulfetos), tais como, por exemplo, polissulfetos de bis(3-(trimetoxissilil)propil) ou polissulfetos de bis(3-(triétoxissilil)propil), tais como tetrassulfeto de triétoxissililpropila. Pode ser também feita menção de tetrassulfeto

de monoetoxidimetilsililpropila. Pode ser também feita menção de silanos compreendendo grupos funcionais tiol mascarados ou livres.

[00134] O agente acoplante pode ser enxertado previamente ao polímero.

[00135] Pode ser também empregue no estado livre (isto é, não enxertado previamente) ou enxertado à superfície da sílica. É o mesmo para o agente de cobertura opcional.

[00136] O agente acoplante pode ser opcionalmente combinado com um "ativador do acoplamento" apropriado, isto é, um composto que, misturado com este agente acoplante, aumenta a eficácia deste último.

[00137] A proporção por peso de sílica na composição de polímero pode variar dentro de uma variedade relativamente ampla. Representa normalmente 10 % a 200 %, em particular de 20 % a 150 %, especialmente de 20 % a 80 % (por exemplo de 30 % a 70 %) ou de 80 % a 120 % (por exemplo de 90 % a 110 %), da quantidade do(s) polímero(s).

[00138] A sílica de acordo com a invenção pode constituir vantajosamente todo o enchimento inorgânico de reforço e mesmo todo o enchimento de reforço da composição de polímero.

[00139] No entanto, esta sílica de acordo com a invenção pode ser opcionalmente combinada com pelo menos um outro enchimento de reforço, tal como, em particular, uma sílica altamente dispersível comercial, tal como, por exemplo, Z1165MP ou Z1115MP, uma sílica precipitada tratada (por exemplo, uma sílica precipitada "dopada" usando um cátion, tal como alumínio); outro enchimento inorgânico de reforço, tal como, por exemplo, alumina, de fato mesmo um enchimento orgânico de reforço, em particular negro de carbono (opcionalmente coberto com uma camada inorgânica, por exemplo de sílica). A sílica de acordo com a invenção constitui então preferencialmente pelo menos 50 % por peso, de fato mesmo pelo menos 80 % por peso, de todo o enchimento de reforço.

[00140] Pode ser feita menção, como exemplos não limitantes, de artigos acabados compreendendo pelo menos uma das (em particular com base nas) referidas composições de polímero descritas acima (em particular com base nos

vulcanizados acima mencionados), de solas de calçado (preferencialmente na presença de um agente acoplante (sílica/polímero), por exemplo tetrassulfeto de trietoxissililpropila), revestimentos de piso, barreiras de gás, materiais retardadores de chama e também componentes de engenharia, tais como rolos para teleféricos, vedantes para eletrodomésticos, vedantes para tubos de líquido ou gás, vedantes de sistema de travagem, condutas (flexíveis), invólucros (em particular invólucros de cabos), cabos, apoios de motor, separadores de bateria, correias transportadoras, correias de transmissão ou, preferencialmente, pneus, em particular tiras de pneus (especialmente para veículos leves ou para veículos pesados de mercadorias (por exemplo caminhões)).

[00141] Os seguintes exemplos ilustram a invenção sem, no entanto, limitarem o seu escopo.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

[00142] A suspensão de sílica precipitada usada é um bolo de sílica (tendo um conteúdo de sólidos de 23 % em peso), obtida após conclusão do passo de filtração durante o processo para a preparação da sílica Z1165MP.

[00143] Antes da operação de liquefação, 50 % em peso de uma solução de ácido metilglutárico é preparada por dissolução de ácido metilglutárico em água (a 35 °C) com agitação.

[00144] O bolo obtido na etapa de filtração (303 Kg) é sujeito a uma operação de liquefação em um reator contínuo vigorosamente agitado (durante aproximadamente 3 horas) com 1740 g de uma solução de aluminato de sódio (razão Al/SiO₂ por peso de 0,32 %).

[00145] Assim que a liquefação tenha sido levada a cabo, é adicionado 730 g de uma solução de ácido metilglutárico previamente preparada (razão ácido metilglutárico/SiO₂ por peso de 1,20 %) a uma porção (125 L) do bolo desintegrado.

[00146] Esta porção tratada (tendo um conteúdo de sólidos de 22 % por peso) do bolo desintegrado é subseqüentemente seca usando um atomizador de bocal por pulverização do bolo desintegrado através de um bocal de 1,5 mm com

uma pressão de 25 bar, durante 35 minutos, sob as seguintes condições médias de caudal e de temperaturas:

Temperatura de entrada média: 569 °C

Temperatura de saída média: 159 °C

Caudal médio: 211 L/h.

[00147] As características da sílica S1 obtida (na forma de esférulas substancialmente esféricas) são então as seguintes:

BET (m ² /g)	157
Conteúdo de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,5
Conteúdo de alumínio (Al) (%)	0,34
Razão (R)	1,2
CTAB (m ² /g)	151
γ_s^d (mJ/m ²)	34
Captação de água (%)	8,7
\emptyset_{50} (µm) após desaglomeração com ultrassons	3,1
Fd após desaglomeração com ultrassons	13,5
V2/V1 (%)	57
pH	5,2

EXEMPLO 2 (Comparativo)

[00148] A suspensão de sílica precipitada usada é um bolo de sílica (tendo um conteúdo de sólidos de 23 % em peso), obtida após conclusão do passo de filtração durante o processo para a preparação da sílica Z1165MP.

[00149] Antes da operação de liquefação, uma solução de ácido maleico 100 g/L é preparada por dissolução de ácido maleico em água (a 35 °C) com agitação.

[00150] O bolo obtido na etapa de filtração é sujeito a uma operação de liquefação em um reator contínuo vigorosamente agitado (durante aproximadamente 90 minutos) com adição ao bolo de 4400 g de uma solução de ácido maleico 100 g/L (razão ácido maleico/SiO₂ por peso de 1,0 %).

[00151] O bolo desintegrado (tendo um conteúdo de sólidos de 22 % por peso) é subsequentemente seco usando um atomizador de bocal por pulverização do bolo desintegrado através de um bocal de 1,5 mm com uma

pressão de 25 bar, sob as seguintes condições médias de caudal e de temperaturas:

Temperatura de entrada média: 577 °C

Temperatura de saída média: 157 °C

Caudal médio: 220 L/h.

[00152] As características da sílica C1 obtida (na forma de esférulas substancialmente esféricas) são então as seguintes:

BET (m ² /g)	169
Conteúdo de ácido policarboxílico + carboxilato (C) (%)	0,19
Conteúdo de alumínio (Al) (%)	< 0,05
Razão (R)	>4,3
CTAB (m ² /g)	178
γ_s^d (mJ/m ²)	51
\varnothing_{50} (µm) após desaglomeração com ultrassons	3,6
Fd após desaglomeração com ultrassons	19,3
V2/V1 (%)	58
pH	3,8

EXEMPLO 3

[00153] As composições elastoméricas, a constituição das quais, expressa como partes por peso por 100 partes de elastômeros (phr), é mostrada na tabela I em baixo, são preparadas em um misturador interno do tipo Haake (380 mL):

Tabela I

Composição	Controle 1	Composição 1
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
Sílica C1 (2)	80	
Sílica S1 (3)		80
Agente acoplante (4)	6,4	6,4
Negro de carbono (N330)	3,0	3,0
ZnO	2,5	2,5
Ácido esteárico	2	2

Antioxidante (5)	1,9	1,9
DPG (6)	1,5	1,5
CBS (7)	2	2
Enxofre	1,1	1,1

(1) Solução SBR (Buna VSL5025-2 da Lanxess) com 50 +/- 4 % de unidades de vinila; 25 +/- 2 % de unidades de estireno; Tg na vizinhança de -20 °C; 100 phr de SBR prolongado com 37,5 +/- 2,8 % por peso de óleo/BR (Buna CB 25 da Lanxess)

(2) Sílica C1 (liquefação com adição de ácido maleico (exemplo 2-comparativo))

(3) Sílica S1 de acordo com a presente invenção (liquefação com adição de aluminato de sódio, a seguir adição de ácido metilglutárico após liquefação (exemplo 1 acima))

(4) TESPT (Luvomaxx TESPT da Lehvoss France sarl)

(5) N-(1,3-Dimetilbutil)-N-fenil-*para*-fenilenodiamina (Santoflex 6-PPD da Flexsys)

(6) Difenilguanidina (Rhenogran DPG-80 da RheinChemie)

(7) N-Ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (Rhenogran CBS-80 da RheinChemie)

[00154] Processo para a preparação das composições elastoméricas:

[00155] O processo para a preparação das composições de borracha é levado a cabo em duas fases de preparação sucessivas. Uma primeira fase consiste em uma fase de trabalho termomecânico a elevada temperatura. É seguida por uma segunda fase de trabalho mecânico a temperaturas de menos do que 100 °C. Esta fase torna possível a introdução do sistema de vulcanização.

[00156] A primeira fase é levada a cabo usando um dispositivo de mistura, do tipo misturador interno, da marca Thermofischer Haake (capacidade de 380 mL). O coeficiente de enchimento é 0,6. A temperatura inicial e a velocidade dos rotores são definidos em cada ocasião de modo a se alcançar temperaturas de queda da mistura de aproximadamente 140-160 °C.

[00157] Dividida aqui em duas fases, a primeira fase torna possível incorporar, em um primeiro passo, os elastômeros e depois o enchimento de reforço (introdução em parcelas) com o agente acoplante e o ácido esteárico. Para esta passagem, a duração é entre 4 e 10 minutos.

[00158] Após resfriamento da mistura (temperatura de menos do que 100 °C), uma segunda passagem torna possível incorporar o óxido de zinco e os agentes protetores/antioxidantes (em particular 6-PPD). A duração desta passagem é entre 2 e 5 minutos.

[00159] Após resfriamento da mistura (temperatura de menos do que 100 °C), a segunda fase torna possível a introdução do sistema de vulcanização (enxofre e aceleradores, tais como CBS). É levada a cabo em um moinho aberto, pré-aquecido até 50 °C. A duração desta fase é entre 2 e 6 minutos.

[00160] Cada mistura final é subsequentemente calandrada na forma de placas com uma espessura de 2-3 mm.

[00161] No que diz respeito a estas misturas "em bruto" obtidas, uma avaliação das suas propriedades reológicas torna possível otimizar o tempo de vulcanização e a temperatura de vulcanização.

[00162] Subsequentemente, as propriedades mecânicas e dinâmicas das misturas vulcanizadas à cura ótima (T98) são medidas.

[00163] Propriedades reológicas
- Viscosidade das misturas em bruto:

[00164] A consistência de Mooney é medida nas composições no estado bruto a 100 °C usando um reômetro MV 2000 e também a determinação da taxa de relaxamento ao estresse de Mooney de acordo com o padrão NF ISO 289.

[00165] O valor do torque, lido no final de 4 minutos após pré-aquecimento durante um minuto (Mooney Large (1+4) - a 100 °C), é mostrado na tabela II. O teste é levado a cabo após preparação das misturas em bruto e depois após envelhecimento durante 3 semanas a uma temperatura de 23 +/- 3 °C.

Tabela II

Composições		Controle 1	Composição 1
ML (1+4) – 100 °C	Inicial	96	87

Relaxamento de Mooney	Inicial	0,303	0,322
ML (1+4) – 100 °C	Após 3 semanas (23 +/- 3 °C)	106	94
Relaxamento de Mooney	Após 3 semanas (23 +/- 3 °C)	0,260	0,290

[00166] Se descobre que a sílica S1 da presente invenção (Composição 1) torna possível uma redução considerável na viscosidade em bruto inicial, no que diz respeito ao valor da mistura controle.

[00167] Se descobre também que a sílica S1 da presente invenção (Composição 1) torna possível reter a vantagem na viscosidade em bruto reduzida, no que diz respeito ao valor da mistura controle, após 3 semanas de armazenamento.

[00168] Este tipo de comportamento ao longo do tempo é de grande uso para uma pessoa perita na técnica no caso do processamento de misturas de borracha compreendendo sílica.

[00169] Reometria das composições:

As medições são levadas a cabo nas composições no estado bruto. Os resultados relacionados com o teste de reologia, que é levado a cabo a 160 °C usando um reômetro Monsanto ODR de acordo com o padrão NF ISO 3417, foram dados na tabela III.

[00170] De acordo com este teste, a composição de teste é colocada na câmara de teste regulada à temperatura de 160 °C durante 30 minutos, e o torque resistente oposto pela composição a uma oscilação de baixa amplitude (3 °) de um rotor bicônico incluído na câmara de teste é medido, enchendo a composição completamente a câmara sob consideração.

[00171] Os seguintes são determinados a partir da curva de variação no torque como uma função do tempo:

- o torque mínimo (T_{mín}), que reflete a viscosidade da composição à temperatura sob consideração;
- o torque máximo (T_{máx});

- o delta torque ($\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}}$), que reflete o grau de reticulação provocado pela ação do sistema de reticulação e, se surgir a necessidade, dos agentes acoplantes;
- o tempo T98 necessário para se obter um estado de vulcanização correspondendo a 98 % da vulcanização completa (este tempo é tomado como ótimo de vulcanização);
- e o tempo de pré-vulcanização TS2, correspondendo ao tempo necessário para se ter um aumento de 2 pontos acima do torque mínimo à temperatura sob consideração (160 °C) e que reflete o tempo durante o qual é possível para processar as misturas em bruto a esta temperatura sem se ter início da vulcanização (a mistura cura a partir de TS2). Os resultados obtidos são mostrados na tabela III.

Tabela III

Composições	Controle 1	Composição 1
Tmín (dN.m)	21,9	19,7
Tmáx (dN.m)	64,9	69,7
Delta torque (dN.m)	43,0	50,0
TS2 (min)	4,7	6,1
T98 (min)	26,9	25,1

[00172] Foi descoberto que a composição resultante da invenção (composição 1) exhibe uma combinação satisfatória de propriedades reológicas.

[00173] Em particular, enquanto tem uma viscosidade em bruto reduzida, exhibe um valor de torque mínimo mais baixo e um valor de torque máximo mais elevado que os da mistura de controle, o que reflecte uma maior capacidade de processamento da mistura preparada.

[00174] O uso da sílica S1 da presente invenção (Composição 1) torna possível reduzir a viscosidade mínima (sinal de uma melhoria na viscosidade em bruto) no que diz respeito à mistura de controle sem danos ao comportamento de vulcanização.

[00175] Propriedades mecânicas dos vulcanizados:

As medições são levadas a cabo nas composições otimamente vulcanizadas (T98) para uma temperatura de 160 °C.

[00176] Testes de tração uniaxial são levados a cabo de acordo com as instruções do padrão NF ISO 37 com espécimens de teste do tipo H2 a uma taxa de 500 mm/min em um dispositivo Instron 5564. Os módulos x%, correspondendo ao estresse medido a x% da deformação de tração, são expressos em MPa. É possível determinar um índice de reforço (RI) igual à razão do módulo a deformação de 300 % em relação ao módulo a deformação de 100 %.

[00177] A medição da dureza A de Shore nos vulcanizados é levada a cabo de acordo com as instruções do padrão ASTM D 2240. Um dado valor é medido a 15 segundos.

[00178] As propriedades medidas são recolhidas na tabela IV.

Tabela IV

Composições	Controle 1	Composição 1
Módulo a 10 % (MPa)	0,7	0,6
Módulo a 100 % (MPa)	2,4	2,5
Módulo a 300 % (MPa)	12,5	15,4
RI	5,3	6,1
Dureza A de Shore - 15 s (pts)	63	59

[00179] Se descobre que a composição resultando da invenção (Composição 1) exibe um satisfatório compromisso nas propriedades mecânicas, no que diz respeito ao que é obtido com a mistura de controle.

[00180] A composição 1 exibe assim módulos a 10 % e 100 % relativamente baixos e um módulo a 300 % relativamente elevado, logo um bom índice de reforço

[00181] O uso de uma sílica S1 da presente invenção (Composição 1) torna possível obter um nível de reforço satisfatório, no que diz respeito à mistura de controle, por significativamente melhorar o módulo 300 %.

[00182] Propriedades dinâmicas dos vulcanizados:

As propriedades dinâmicas são medidas em um analisador da viscosidade (Metravib VA3000) de acordo com o padrão ASTM D5992.

[00183] Os valores para o fator de perda ($\tan \delta$) são registrados em amostras vulcanizadas (espécimens de teste cilíndricos com uma seção transversal de 95 mm² e uma altura de 14 mm). A amostra é sujeita no início a uma pré-deformação a 10 % e depois a uma deformação sinusoidal em compressão alternada de mais ou menos 2 %. As medições são levadas a cabo a 60 °C e a uma frequência de 10 Hz.

[00184] Os resultados, apresentados na tabela V, são o fator de perda ($\tan \delta$, 60 °C, 10 Hz).

[00185] Os valores para o fator de perda ($\tan \delta$) e para módulo elástico de cisalhamento dinâmico ($\Delta G'$) são registrados em amostras vulcanizadas (espécimens de teste paralelepípedicos com uma seção transversal de 8 mm² e uma altura de 7 mm). A amostra é sujeita a uma deformação de cisalhamento sinusoidal alternada dupla a uma temperatura de 40 °C e a uma frequência de 10 Hz. Os processos de varredura da amplitude de deformação são levados a cabo de acordo com um ciclo de ida-volta, procedendo para fora de 0,1 % a 50 % e depois regressando de 50 % para 0,1 %.

[00186] Os resultados, apresentados na tabela V, resultam na varredura de amplitude de deformação de regresso e se relacionam com o valor máximo do fator de perda ($\tan \delta$ máx regresso, 40 °C, 10 Hz) e para a amplitude do módulo elástico ($\Delta G'$, 40 °C, 10 Hz) entre os valores a deformação a 0,1 % e 50 % (efeito de Payne).

Tabela V

Referências	Controle 1	Composição 1
Tan δ , 60 °C, 10 Hz	0,143	0,124
$\Delta G'$, 40 °C, 10 Hz (MPa)	1,9	1,0
Tan δ máx regresso, 40 °C, 10 Hz	0,228	0,183

[00187] O uso de uma sílica S1 da presente invenção (Composição 1) torna possível melhorar o valor máximo do fator de perda e na compressão dinâmica, amplitude do módulo elástico ou efeito de Payne e fator de perda regresso $\tan \delta$ máx, no que diz respeito à mistura de controle.

[00188] O exame das várias tabelas II a V mostra que a composição de acordo com a invenção (Composição 1) torna possível obter um bom compromisso entre as propriedades de processamento/reforço/histerese, no que diz respeito à mistura de controle, e em particular um ganho considerável na viscosidade em bruto, que permanece estável após armazenamento ao longo do tempo.

REIVINDICAÇÕES

1. Sílica precipitada, caracterizada pelo fato de que apresenta:
 - uma área superficial BET de entre 45 e 550 m²/g, em particular entre 70 e 370 m²/g, especialmente entre 80 e 300 m²/g,
 - um conteúdo (C) de ácido policarboxílico + carboxilato correspondente, expresso como carbono total, de pelo menos 0,15 % em peso, em particular de pelo menos 0,20 % em peso,
 - um conteúdo de alumínio (Al) de pelo menos 0,20 % em peso, e em particular de pelo menos 0,25 % em peso, e em que exhibe, em sua superfície, moléculas de ácido metilglutárico.
2. Sílica precipitada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que apresenta uma área superficial BET de entre 100 e 240 m²/g, em particular entre 120 e 190 m²/g.
3. Sílica precipitada de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo fato de que exhibe um componente dispersivo da energia superficial γ_s^d de menos do que 43 mJ/m², em particular de menos do que 42 mJ/m².
4. Sílica precipitada de acordo qualquer com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que exhibe uma captação de água de mais do que 6 %, em particular de mais do que 7 %.
5. Processo para a preparação de uma sílica precipitada como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, no qual:
 - pelo menos um silicato é reagido com pelo menos um agente de acidificação, de modo a se obter uma suspensão de sílica precipitada,
 - a referida suspensão de sílica precipitada é filtrada, de modo a se obter um bolo de filtração,
 - o referido bolo de filtração é sujeito a uma operação de liquefação compreendendo a adição de um composto de alumínio,
 - após a operação de liquefação, uma etapa de secagem é preferencialmente realizada,caracterizado pelo fato de que o ácido metilglutárico é adicionado ao bolo de filtração, durante ou após a operação de liquefação.

6. Processo para a preparação de uma sílica precipitada de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- a reação de precipitação é realizada do seguinte modo:

(i) é formado um fundo de vaso inicial compreendendo pelo menos uma porção da quantidade total do silicato envolvido na reação e um eletrólito, sendo a concentração de silicato (expresso como SiO_2) no referido fundo de vaso inicial menor do que 100 g/L e, preferencialmente, sendo a concentração de eletrólito no referido fundo de vaso inicial menor do que 19 g/L,

(ii) é adicionado agente de acidificação ao referido fundo de vaso até ser obtido um valor do pH do meio de reação de pelo menos 7,0, em particular de entre 7,0 e 8,5,

(iii) o agente de acidificação e, se apropriado, simultaneamente a quantidade restante do silicato são adicionados ao meio de reação,

- a suspensão de sílica obtida é filtrada,

- o bolo de filtração obtido após conclusão da filtração é sujeito a uma operação de liquefação compreendendo a adição de um composto de alumínio,

- o bolo de filtração assim obtido, preferencialmente exibindo um conteúdo de sólidos de no máximo 25 % em peso, é seco,

sendo o referido processo definido por o ácido metilglutárico ser adicionado ao bolo de filtração, ou durante a operação de liquefação, ou após a operação de liquefação e antes da etapa de secagem.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo fato de que durante a operação de liquefação, o ácido metilglutárico e o composto de alumínio são adicionados simultaneamente ao bolo de filtração.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo fato de que durante a operação de liquefação, o composto de alumínio é adicionado ao bolo de filtração antes da adição do ácido metilglutárico.

9. Processo de acordo com uma das reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo fato de que o ácido metilglutárico é adicionado ao bolo de filtração após a operação de liquefação.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, caracterizado pelo fato de que uma porção do ou todo o ácido metilglutárico usado está na forma de anidrido, éster, sal de metal alcalino (carboxilato) ou sal de amônio (carboxilato).

11. Uso, caracterizado pelo fato de ser como enchimento de reforço para elastômeros, em particular para pneus, de uma sílica precipitada como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

12. Composição de polímero, caracterizada pelo fato de que compreende uma sílica precipitada como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

13. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos uma composição como definida na reivindicação 12, consistindo o artigo em uma sola de calçado, um revestimento de piso, uma barreira de gás, um material retardador de chama, um rolo para teleféricos, um vedante para eletrodomésticos, um vedante para tubos de líquido ou gás, um vedante de sistema de travagem, uma conduta, um invólucro, um cabo, um apoio de motor, um separador de bateria, uma correia transportadora, uma correia de transmissão ou, preferencialmente, um pneu.

14. Pneu, caracterizado pelo fato de ser como definido na reivindicação 13.