



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0215357-2 B1**

(22) Data de Depósito: 24/12/2002
(45) Data da Concessão: 22/02/2012
(RPI 2146)



(51) *Int.Cl.:*
C01B 33/193
A61K 47/02
A61K 7/16
A61K 7/48
A23L 1/059
C08K 3/36

(54) Título: **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA SÍLICA DE PRECIPITAÇÃO COM POUCA RECUPERAÇÃO EM ÁGUA.**

(30) Prioridade Unionista: 26/12/2001 FR 01 16881

(73) Titular(es): Rhodia Chimie

(72) Inventor(es): Remi Valero, Yvonick Chevallier

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA SÍLICA DE PRECIPITAÇÃO COM POUCA RECUPERAÇÃO EM ÁGUA**".

5 A presente invenção refere-se a um processo de preparação de sílica de precipitação, apresentando-se notadamente sob a forma de pós, de granulados ou de esferas, sensivelmente esféricos, e possuindo poucas recuperações em águas. A invenção refere-se também às sílicas de precipitação assim obtidas, assim como sua utilização, notadamente para o reforço de matrizes de elastômeros siliconadas ou à base de pastas de silicones.

10 Nas composições de tipo elastômeros siliconadas ou de pastas de silicones, utilizam-se há muitos anos, a título de carga reforçadora, sílicas de combustão, isto é, sílicas obtidas por um processo que consiste em fazer reagir à alta temperatura compostos de tipo tetraclorossilanos com o hidrogênio e o oxigênio, tais como aquelas descritas, por exemplo, em *Angewandte Chemie*, volume 72, página 744 (1960).

20 Todavia, por seu modo de obtenção, as sílicas de combustão são geralmente onerosas. Dessa forma, nas aplicações de reforço de matrizes siliconadas, buscou-se rapidamente substituir pelo menos parcialmente essas sílicas de preço elevado por sílicas ditas "de precipitação", obtidas por precipitação de uma sílica em meio aquoso a partir de um precursor, tal como um silicato, em condições de pH adequadas. Com efeito, essas sílicas são de menor custo e podem apresentar as características de dispersibilidade requeridas no meio de uma matriz à base de silicone.

25 Todavia, verificou-se que, no caso mais geral, as sílicas de precipitação apresentam freqüentemente uma forte afinidade para com a água. Isto parece pelo menos em parte se prender ao fato de o mecanismo utilizado quando de sua precipitação, freqüentemente complexa, colocar geralmente em jogo fenômenos simultâneos, de nucleação, de crescimento e de coagulação mal controlados, que levam mais freqüentemente à formação, na superfície das partículas de sílica obtidas, de grupamentos Si-OH ávidos de

água.

De forma geral, a afinidade de uma sílica face à água se traduz notadamente por sua característica dita de "recuperação em água", que reflete a tendência mais ou menos marcada que apresentam as moléculas de água de se adsorver sobre sua superfície. Geralmente, a "recuperação em água" de uma sílica é medida por um teste que consiste em colocar uma amostra de sílica previamente secada, geralmente sob uma taxa de umidade relativa muito baixa e a uma temperatura superior a 100°C, em condições de umidade relativas determinadas e durante um período predefinido, isto por que a sílica se hidrata, o que faz passar a massa da amostra de um valor inicial m (no estado secado) até um valor final $(m+dm)$. A "recuperação em água", que corresponde à quantidade de água integrada à amostra levada à massa da amostra no estado seco, é igual à relação dm/m , expressa em percentagem.

A "recuperação em água" de uma sílica é, portanto, um valor relativo, que depende das condições de secagem e de hidratação utilizadas no teste de recuperação em água feito. De forma a estabelecer uma definição unívoca dessa característica no sentido da invenção, em toda a seqüência da descrição, designar-se-á especificamente por "recuperação em água de uma sílica" a relação dm/m expresso em percentagem calculada para uma amostra da sílica submetida às seguintes condições, quando do teste:

- secagem preliminar: 8 horas, a 105 °C;
- hidratação: 24 horas, a 20 °C, e sob uma umidade relativa de 70%.

Assim, para determinar, no sentido da invenção, a "recuperação em água" de uma sílica, o protocolo experimental utilizado pode tipicamente consistir em:

- pesar exatamente aproximadamente 2 g da sílica a testar;
- secar durante 8 horas a sílica assim pesada em uma estufa regulada a uma temperatura de 105 °C;
- determinar a massa m da sílica obtida ao final dessa secagem;
- dispor durante 24 horas, a 20 °C, a sílica obtida em um recipi-

ente fechado (por exemplo, em um secador), contendo uma mistura água/glicerina com uma razão mássica água/glicerina de 35/65, de forma que a umidade relativa do meio fechado seja de 70%;

5 - determinar a massa ($m+dm$) da sílica obtida em consequência desse tratamento de 24 horas a 70% de umidade relativa, a medida dessa massa sendo feita imediatamente após ter saído a sílica do secador, de forma a evitar uma variação da massa da sílica sob a influência da troca de higrometria entre o meio a 70% de umidade relativa e a atmosfera do laboratório.

10 No sentido da definição da invenção, as sílicas de precipitação mais usuais apresentam geralmente recuperações em água superiores a 7%, e mais freqüentemente superiores a 9%. Assim, as "recuperações em água" das sílicas de precipitação usuais são tipicamente da ordem de 8 a 10%, e é raro que sílicas de precipitação possuam "recuperações em água" 15 inferiores a 6,5%.

Essa afinidade para com a água é freqüentemente incômoda no âmbito de uma utilização para o reforço de matrizes silicones. Com efeito, é geralmente preferível que uma sílica destinada a reforçar uma matriz siliconada seja caracterizada por uma afinidade face à água a mais baixa possível. Além disso, no caso particular de elastômeros siliconadas utilizados a título de isolantes, no circuito elétrico, por exemplo, é necessário que as sílicas utilizadas a título de carga conttenham a menor quantidade de água possível, em particular de forma a não degradar as propriedades dielétricas do material.

25 Além disso, a presença de água em uma sílica utilizada a título de carga reforçadora em uma matriz silicone, é capaz de levar à formação de bolhas nessa matriz, quando esta é enformada por extrusão, o que constitui um defeito inaceitável na peça extrudada.

30 Considerando-se esses elementos, aparece, portanto, que as sílicas de precipitações destinadas a serem utilizadas a título de carga de reforço nas matrizes à base de silicone devem vantajosamente possuir não somente uma elevada dispersibilidade no meio dessas matrizes, mas tam-

bém valores de recuperação em água os mais baixos possíveis.

Ora, as sílicas de precipitação do estado da técnica raramente apresentam essas características.

5 De modo a fornecer sílicas que respondam à dupla exigência de dispersibilidade em uma matriz à base de silicone e de pouca afinidade face à água, pensou-se, portanto, tratar as sílicas de precipitação conhecidas, com elevadas "recuperações em água", de forma a diminuir sua afinidade para com a água.

10 Nesse âmbito, propôs-se, por exemplo, hidrofobizar a superfície de sílicas de precipitação, notadamente utilizando agentes de tipo silanos ou silazanos, conforme no pedido FR 2 356 596. Todavia, esse tipo de tratamento de hidrofobização é em geral relativamente oneroso.

15 Uma outra solução no âmbito do tratamento de sílicas de precipitação com elevadas "recuperações em água", descrita no pedido EP 0 280 623, consiste em tratar termicamente uma sílica de precipitação a 700-950°C, preferivelmente utilizando sílica inicial sob a forma de esferas em um forno rotativo inclinado. Esse processo é certamente menos oneroso que aquele de FR 2 356 596, mas ele implica todavia, ainda, a utilização de duas etapas distintas de preparação e de tratamento posterior, o que se traduz em
20 termos de custos, quando de uma utilização industrial.

Ora, os inventores descobriram então que uma sílica de precipitação que apresente características de dispersibilidade e de "recuperação em água" particularmente adaptadas a uma utilização para o reforço de matrizes à base de silicones pode ser realizada, segundo um processo de precipitação de sílica, sem que seja necessário efetuar um tratamento posterior
25 da sílica de precipitação obtida.

Mais precisamente, os trabalhos dos inventores permitiram colocar em evidência que era possível produzir sílicas de precipitação apresentando uma boa dispersibilidade no meio de uma matriz à base de silicone e
30 caracterizadas por recuperações em água inferior a 6%, a condição de realizar a reação de precipitação da sílica em condições controladas, notadamente levando a reação de precipitação em meio diluído, e mantendo-se o

pH do meio reacional a uma valor da ordem de 7,5, quando da formação da sílica.

Os resultados obtidos pelos inventores no que se refere aos valores de "recuperação em água" são particularmente surpreendentes. Com efeito, no momento atual, as sílicas mais interessantes obtidas ao final dos processos de precipitação do estado da técnica possuem no mínimo valores de "recuperação em água" compreendidos entre 6,5 e 7%.

Com base nessa descoberta, um dos objetivos da presente invenção é de fornecer um novo processo de preparação de sílica de precipitação, simples de aplicação e econômica, e permitindo obter sílicas que apresentam, ao mesmo tempo, boas características de dispersibilidade, em particular no meio de matrizes à base de silicone, e uma afinidade muito pequena face à água.

De forma mais específica, a invenção tem também por finalidade fornecer sílicas de precipitação utilizáveis a título de agentes de reforço em matrizes polímeros siliconados, e em particular em matrizes elastômeros à base de silicones destinadas a assegurar a função de isolante, por exemplo, no revestimento de cabos elétricos.

Assim, de acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção tem por objeto um processo de preparação de uma sílica de precipitação com baixa "recuperação em água", compreendendo as etapas sucessivas que consistem em:

(a) prover uma corrente de alimentação inicial, compreendendo um silicato, a concentração em silicato nessa corrente de alimentação, expressa em equivalente SiO_2 sendo inferior a 15 g/L;

(b) por adição de um agente acidificante, levar o pH do meio até um valor compreendido entre 7 e 8, de preferência até um valor compreendido entre 7,2 e 7,8, e vantajosamente entre 7,3 e 7,7 (tipicamente até um valor sensivelmente igual a 7,5);

(c) no meio assim realizado, efetuar a adição simultânea de um silicato e de um agente acidificante, as quantidades respectivas de silicato e de agente acidificante acrescentadas no decorrer do tempo sendo especifi-

camente escolhidas, de forma que, durante o período da adição:

- pH do meio reacional permanece compreendido entre 7 e 8, e vantajosamente entre 7,2 e 7,8; e

- a concentração em silício no meio, expressa em equivalente SiO₂ permanece inferior ou igual a 35 g/L;

(d) acrescentar um agente acidificante ao meio obtido no final da etapa (C) de forma a levar o meio a um pH compreendido entre 3 e 6,5; e

(e) filtrar a dispersão aquosa de sílica obtida, secar o bolo de filtração realizado no final da filtração, de preferência lavando-o, previamente,

isto porque se obtém essa sílica de precipitação com pequena recuperação com água sob a forma sólida.

Os silicatos utilizados nas etapas (a) e (c) do processo da invenção podem ser escolhidos dentre todas as formas comuns de silicatos, e notadamente dentre os metassilicatos ou os di-silicatos. Vantajosamente, os silicatos utilizados, de acordo com a invenção, são silicatos alcalinos como, por exemplo, os silicatos de sódio ou de potássio.

De forma particularmente preferida, o silicato da etapa (a) é um silicato de sódio, da mesma forma que aquele acrescentado quando da etapa (c). O silicato de sódio empregado é então geralmente caracterizado por uma relação ponderal SiO₂/Na₂O compreendida entre 2 e 4, vantajosamente entre 3 e 3,6, a referida relação ponderal SiO₂/Na₂O estando, de preferência, compreendido entre 3,3 e 3,5 (tipicamente, essa relação é sensivelmente igual a 3,4).

A corrente de alimentação da etapa (a) do processo da invenção se apresenta mais freqüentemente sob a forma de uma solução aquosa de silicato, cuja concentração é, de forma característica, inferior ou igual a 15 g/L. Tipicamente, a concentração em silicato na corrente de alimentação da etapa (a), expressa em equivalente SiO₂, está compreendida entre 1g/L e 15 g/L. Essa concentração em silicato na corrente de alimentação da etapa (a), expressa em equivalente SiO₂, é vantajosamente inferior ou igual a 10 g/L, e de preferência inferior ou igual a 9 g/L.

A corrente de alimentação da etapa (a) possui geralmente um pH da ordem de 9 a 13. A etapa (b) do processo da invenção consiste especificamente em fazer diminuir esse valor do pH, por adição de um agente acidificante, de modo a levar o pH do meio na faixa de 7 a 8, no qual os inventores colocaram em evidência que a reação de precipitação da sílica é feita de forma ótima. Por "agente acidificante", entende-se, no sentido da invenção, qualquer composto ácido mineral ou orgânico capaz de poder levar a uma diminuição do pH da corrente de alimentação. Assim, a título de agente acidificante, podem-se vantajosamente utilizar um ácido mineral, tal como o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico ou ácido nítrico, ou ainda um ácido orgânico, tal como o ácido acético, o ácido fórmico, ou o ácido carbônico.

De maneira vantajosa, nenhum eletrólito foi acrescentado no decorrer do processo de preparação, de acordo com a invenção, em particular na etapa (a). O termo de eletrólito é entendido no caso em sua aceitação normal, isto é, ele designa qualquer substância iônica ou molecular que, quando está em solução, se decompõe ou se dissocia para formar íons ou partículas carregadas. Pode-se citar como eletrólito um sal do grupo dos sais dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, notadamente o sal do metal de silicato de partida e do agente acidificante, por exemplo, o cloreto de sódio no caso da reação de um silicato de sódio com o ácido clorídrico ou, de preferência, o sulfato de sódio no caso da reação de um silicato de sódio com o ácido sulfúrico.

O agente acidificante utilizado na etapa (b) do processo da invenção é, de preferência, o ácido sulfúrico, em particular quando o silicato presente na corrente de alimentação é um silicato alcalino. De forma geral, o agente acidificante da etapa (b) é mais freqüentemente introduzido sob a forma de uma solução aquosa, de preferência diluída, geralmente de normalidade compreendida entre 0,25 N e 8 N. Assim, na etapa (b), a diminuição do pH do meio pode vantajosamente ser realizada por adição de uma solução aquosa de ácido sulfúrico de concentração compreendida entre 10 g/L e 350 g/L, e de preferência entre 50 g/L e 250 g/L.

Independentemente da natureza exata do agente acidificante da

etapa (b), esse agente acidificante deve ser utilizado, de forma tal que sua adição leve a uma diminuição do pH do meio até um valor compreendido entre 7 e 8. A quantidade de agente acidificante a utilizar nesse âmbito é geralmente determinada na prática, medindo-se a evolução do pH durante a adição, a adição do agente acidificante da etapa (b) sendo prosseguida até que o pH atinja o valor buscado.

Vantajosamente, no processo da invenção, a diminuição de pH da etapa (b) é feita por adição do agente acidificante na corrente de alimentação previamente levado a uma temperatura compreendida entre 50 e 100°C, e, de preferência, a uma temperatura superior ou igual a 90°C.

Por outro lado, a adição da etapa (b) é feita, de preferência de forma progressiva, isto é, vantajosamente, em regra geral, com uma duração de adição compreendida entre 3 e 60 minutos, mais freqüentemente pelo menos igual a 5 minutos, e, de preferência, pelo menos igual a 10 minutos. Essa duração de adição é todavia vantajosamente inferior a 30 minutos.

De acordo com um modo particular de realização considerável para a etapa (b), essa etapa pode incluir um processo de amadurecimento, que, se for o caso, é realizado, deixando o meio evoluir durante um período geralmente compreendido entre 5 e 30 minutos, de preferência a uma temperatura compreendida entre 90 e 100 °C, naturalmente que, em consequência desse amadurecimento, o pH meio reacional é adaptado, se necessário, notadamente por acréscimo de um agente acidificante, de modo que no final da etapa (b) o pH do meio se situa na faixa de pH compreendida entre 7 e 8, e vantajosamente nas faixas preferenciais pré-citadas.

Após a etapa (b), pela qual o pH do meio reacional é levado na zona preferencial de 7 a 8, e, de preferência, a aproximadamente 7,5, a etapa (c) do processo da invenção consiste em prosseguir o processo de precipitação de sílica, introduzindo silicato adicional, e mantendo especificamente o pH do meio na zona compreendida entre 7 e 8, de preferência a um valor sensivelmente constante, esse valor constante sendo então de preferência próximo de 7,5, isto é, geralmente compreendido entre 7,3 e 7,7.

Para isso, o silicato da etapa (C) é introduzido conjuntamente

com um agente acidificante, que se opõe ao aumento de pH que seria observado, acrescentando-se o silicato sozinho. De preferência, a etapa (c) do processo da invenção é conduzida imediatamente após obtenção para o meio do pH buscado na etapa (b).

5 A "adição simultânea" do silicato e do agente acidificante, que é realizada quando da etapa (c), consiste vantajosamente em uma adição contínua de silicato no meio durante o qual se mede o pH do meio, e durante a qual se regula o valor desse pH por introdução do agente acidificante, essa introdução do agente acidificante podendo, por exemplo, ser realizada desde
10 que o pH do meio se torne superior a um valor de controle compreendido entre 7 e 8, esse valor de controle sendo geralmente fixado próximo de 7,5. Por esse meio, chega-se a manter no limite um valor sensivelmente constante do pH, isto é, variando vantajosamente a $\pm 0,2$ unidade de pH (de preferência a $\pm 0,1$ unidade de pH) em torno de um valor fixo, geralmente com-
15 prendido entre 7,3 e 7,7.

Alternativamente, a adição simultânea da etapa (c) pode também consistir em uma adição de agente acidificante no meio, o pH sendo então regulado durante a adição por introdução do silicato, essa introdução do silicato podendo ainda ser, por exemplo, realizada, desde que o pH do
20 meio se torne inferior a um valor de controle compreendido entre 7 e 8, fixado mais freqüentemente próximo de 7,5. Por esse meio, chega-se também a manter o meio em um pH sensivelmente constante, isto é, variando vantajosamente em $\pm 0,2$ unidade de pH (de preferência a $\pm 0,1$ unidade de pH) em torno de um valor fixo, geralmente compreendido entre 7,3 e 7,7.

25 De acordo ainda com um outro modo de utilização considerável, a adição simultânea da etapa (c) pode também consistir em uma adição contínua ao mesmo tempo de agente acidificante e de silicato, com concentrações e vazões calculadas de forma que, por toda a duração da adição, o pH do meio permaneça compreendido entre 7 e 8, e, de preferência, entre 7,2 e
30 7,8. Nesse caso, o pH do meio tem geralmente tendência a evoluir durante a etapa (c), permanecendo na faixa pré-citada, mas pode, em certos casos, permanecer sensivelmente igual a um valor constante, vantajosamente da

ordem de 7,5. Nesse âmbito, prefere-se geralmente que, ao longo da etapa (c), as vazões instantâneas correspondentes à quantidade de funções silicatos (expressas em equivalente molar de NaOH) introduzidas por segundo (anotada d_s), e a quantidade de funções ácidos (em moles) introduzidas por segundo (anotada d_A), sejam tais que a relação d_s/d_A continua permanentemente compreendida entre 1,01 e 1,09, e, de preferência, entre 1,02 e 1,07.

Independentemente do modo exato de utilização da etapa (c), o silicato e o agente acidificante utilizados são mais freqüentemente idênticos àqueles utilizados nas etapas (a) e (b). Assim, o silicato da etapa (c) é, de preferência, um silicato alcalino, vantajosamente um silicato de sódio, e o agente acidificante é preferencialmente um ácido mineral forte, mais freqüentemente o ácido sulfúrico.

À medida que, quando da adição simultânea da etapa (c), a concentração em silício no meio (expressa em equivalente SiO_2) deve, de forma característica, ser mantida inferior ou igual a 35 g/L, o silicato introduzido no meio reacional quando da etapa (c) está geralmente sob a forma de uma solução aquosa diluída, isto é, de concentração, expressa em equivalente SiO_2 , vantajosamente compreendida entre 10 g/L e 360 g/L, de preferência inferior a 300 g/L e vantajosamente inferior a 270 g/L, e particularmente quando se utilizam os silicatos alcalinos, tais como os silicatos de sódio. Da mesma forma, o agente acidificante é mais freqüentemente sob a forma de uma solução aquosa diluída, que possui geralmente uma normalidade compreendida entre 0,25 N e 8 N, e, de preferência, entre 0,5 N e 4 N. Assim, no caso específico da utilização de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a título de agente acidificante da etapa (c), por exemplo, a concentração da solução está vantajosamente compreendida entre 25 g/L e 380 g/L, e de preferência entre 50 g/L e 300 g/L.

Deve ser sublinhado que, considerando-se a utilização de concentrações diluídas no meio de precipitação das sílicas do processo, de acordo com a invenção, as concentrações em sais nesse meio, notadamente ligadas à reação do silicato e do agente acidificante, são forma característica, extremamente fraca, o que se traduz por uma pequena força iônica no

meio do meio de precipitação utilizado.

Sem querer estar ligado de forma alguma a uma teoria particular, parece poder ser avançado que o controle do pH e das concentrações utilizado, de acordo com a invenção, permita minimizar a formação de grupamentos de superfície SiOH que são geralmente formados em número considerável nos processos do estado da técnica que não utilizam esse controle. A invenção permite assim obter sílicas de precipitação, apresentando recuperações em água extremamente reduzidas.

De modo a melhorar ainda o controle da formação da sílica, os inventores colocaram em evidência que era particularmente vantajoso realizar a adição simultânea da etapa (c), com vazões de silicato e de agente acidificante relativamente baixas, isto é, mais freqüentemente com uma duração de adição da etapa (c), de preferência compreendida entre 15 e 300 minutos, e, de preferência, entre 30 e 100 minutos. Essas durações de adição levam, com efeito, geralmente à obtenção de partículas de sílicas que apresentam taxas de grupamentos Si-OH na superfície extremamente reduzidos.

De forma geral, a etapa (c) do processo da invenção é vantajosamente conduzida sob agitação e, de preferência, a uma temperatura compreendida entre 50 e 100°C, e geralmente a mesma temperatura que a adição da etapa (b). Assim, a temperatura de utilização da etapa (c) pode vantajosamente estar compreendida entre 90 e 100°C, e ela e, de preferência, da ordem de 95°C.

Segundo uma variante particular do processo da invenção, pode-se introduzir no meio reacional, durante a etapa (c), de preferência no fim dessa etapa (isto é, tipicamente durante o período correspondente ao último quarto dessa etapa, geralmente durante os 5 a 15 últimos minutos dessa etapa) um composto à base de alumínio, de preferência um sal de natureza ácida, como um sulfato de alumínio, ou, alternativamente, um composto de natureza básica, tal como um aluminato de sódio. A adição desse composto à base de alumínio pode, entre outros, levar a uma melhoria das características de recuperação em água da sílica obtida, e, no âmbito específico da

utilização de um ácido sulfúrico a título de agente acidificante, ela permite diminuir o teor em sulfato na sílica obtida no final do processo da invenção. A quantidade de composto de alumínio introduzida nesse âmbito é geralmente tal que, no meio do meio reacional, a razão Al/SiO₂ está compreendida entre 0,1 e 1% em peso, essa razão sendo, de preferência, no máximo
5 igual a 0,6%, e, de preferência, inferior ou igual a 0,5%.

Independentemente do modo exato de realização da etapa (c), ao final dessa etapa, o meio reacional está especificamente a um pH compreendido entre 7 e 8, e, de preferência, da ordem de 7,5.

10 Em função das aplicações consideradas para a sílica preparada, segundo o processo da invenção, a etapa (d) de acidificação do meio na zona de pH de 3 a 6,5 pode ser modulada pela quantidade de agente acidificante adicionado. De preferência, o pH do meio atingido no final da etapa (d) está compreendido entre 3,5 e 5,5.

15 O agente acidificante da etapa (d) pode indiferentemente ser idêntico ou diferente daquele ou daqueles utilizados nas etapas (b) e (c). De preferência, esse agente acidificante da etapa (d) é introduzido no meio sob a forma de uma solução aquosa de normalidade compreendida entre 0,25 e 8N. Vantajosamente, trata-se de uma solução aquosa de ácido sulfúrico,
20 geralmente a uma concentração compreendida entre 25 e 380 g/L, se for o caso.

Mais freqüentemente, a temperatura à qual é conduzida a eventual etapa (d) está compreendida entre 50 e 100 °C, e ela pode assim ser idêntica àquele utilizada, quando da etapa (c) precedente.

25 Geralmente, prefere-se além disso que o conjunto das etapas (a), (b), (c) e (d) sejam conduzidas a uma temperatura de 90 e 100 °C e, vantajosamente, a uma temperatura compreendida entre 93 e 97 °C, e ainda mais vantajosamente a uma temperatura sensivelmente igual a 95 °C ao longo do processo.

30 Segundo uma variante vantajosa do processo da invenção, as dispersões aquosas de sílica obtidas no final das etapas (c) e (d) podem ser submetidas a uma etapa de amadurecimento, geralmente conduzida, se for

o caso, deixando o meio, de preferência sob agitação, a uma temperatura compreendida entre 90 e 100 °C, durante um período que pode estar vantajosamente compreendido entre 15 e 240 minutos, e, de preferência, durante um período superior a 30 minutos, a temperatura quando do amadurecimento sendo de preferência sensivelmente constante (se for o caso, de modo vantajoso sensivelmente igual a 95°C) ou crescente (geralmente por pata-

5 mar(es), se for o caso) na faixa de temperatura que vai de 90 a 100 °C.

Deve ser sublinhado que a adição de um composto de alumínio, notadamente de tipo sulfato de alumínio, que é considerável no fim da etapa

10 (c) pode também ser conduzida durante a etapa (d) ou ainda durante a etapa de amadurecimento posterior, quando essa etapa é utilizada. Assim, de forma geral, essa adição de um composto à base de alumínio no meio pode ocorrer entre a etapa (c) e a etapa (e).

A etapa (e) do processo da invenção consiste, de forma global,

15 em recuperar uma sílica sob a forma sólida, a partir da dispersão obtida no final das etapas precedentes.

Mais freqüentemente, quando dessa etapa (e), a dispersão obtida no final da etapa (d) e da eventual etapa de amadurecimento posterior é submetida a uma filtragem sobre filtro prensa ou a uma filtragem sob vácuo,

20 utilizando um filtro rotativo, um filtro com banda, ou ainda um filtro plano, essa filtragem levando à obtenção de um "bolo de sílica", isto é, um mingau de sílica com teor em água relativamente considerável. O bolo de sílica obtido é então mais freqüentemente submetido a uma etapa de lavagem, geralmente pela água, de forma a reduzir seu teor em sais, e é em seguida submetido a

25 uma secagem, notadamente por uma atomização adaptada, e, por exemplo, com o auxílio de um atomizador com turbinas, com bocal, à pressão líquida ou com dois fluidos.

Nesse âmbito, fragmenta-se geralmente o bolo de sílica previamente, de modo a formar um mingau de sílica de viscosidade suficientemente baixa, para assegurar seu bombeamento até o atomizador. Esse mingau

30 apresenta, de preferência, uma perda ao fogo a 1000 °C inferior ou igual a 82% em peso.

Se for o caso, a operação de fragmentação pode, por exemplo, ser realizada, fazendo-se passar o bolo de filtragem em um moedor de tipo moinho coloidal ou com esferas, ou ainda submetendo-o a uma desagregação sob ultra-sons. Em particular, no âmbito de um bolo de sílica obtido por
5 filtragem sobre filtro prensa, é vantajoso aplicar, quando da etapa de fragmentação, um processo de agitação sob cisalhamento elevado, por exemplo, de tipo contra-rotativo. Pode-se considerar a adição de um composto à base de alumínio para facilitar a operação de fragmentação.

Mais frequentemente, o mingau de fraca viscosidade proveniente
10 te dessa fragmentação se apresenta sob a forma de uma dispersão aquosa de sílica que é diretamente bombeado em direção a um atomizador para a etapa (e). Todavia, pode-se também considerar conduzir a etapa (e) posteriormente, notadamente sobre um outro local de exploração. Com efeito, o mingau de fraca viscosidade obtida em consequência da fragmentação
15 constitui no caso geral uma composição aquosa de sílica facilmente transportável e armazenável, e que pode a qualquer momento, sob o efeito de um esforço mecânico suficiente, ser colocada sob a forma de uma dispersão de sílica de viscosidade suficientemente fluida para ser bombeada, depois secada por atomização. Essa composição aquosa de sílica específica constitui
20 um objeto particular da presente invenção.

Em particular, quando ela é obtida por secagem de um bolo de filtragem fragmentado de perda ao ferro inferior a 82%, a sílica pré-citada obtida segundo o processo da invenção pode se apresentar sob a forma de esferas sensivelmente esféricas, possuindo um diâmetro médio que se situa,
25 de preferência, entre 80 e 350 μm , vantajosamente entre 150 e 280 μm . Esse tamanho médio das esferas é determinado segundo a norma NF X 11507 (dezembro de 1970) por peneiramento a seco e determinação do diâmetro correspondente a uma recusa acumulada a 50%. A densidade de enchimento no estado acumulado (DRT) desse tipo de esferas, medida segundo a
30 norma NF T 30 042 é, em geral, de pelo menos 0,2 e está tipicamente compreendida entre 0,25 e 0,3. Por outro lado, essas esferas apresentam habitualmente um volume poroso total de pelo menos 3 cm^3/g , vantajosamente

compreendido entre 3,5 e 4,5 cm³/g, esse volume poroso sendo medido por porosimetria ao mercúrio (as amostras testadas sendo secadas durante 2 horas a 200 °C sob estufa, depois desgaseificadas imediatamente sob vácuo, nos 5 minutos seguintes à saída da estufa), e os diâmetros de poros sendo calculados pela relação de WASHBURN com um ângulo de contato teta igual a 140 °C e uma tensão superficial gama igual a 484 Dynes/cm (porosímetro MICROMERITICS 9300).

Esse tipo de esfera pode ser submetido a uma moagem posterior, de forma a obter a sílica de precipitação sob a forma de um pó no meio do qual as partículas podem apresentar, em função da intensidade da moagem, um tamanho médio compreendido entre 3 e 15 microns.

De forma mais geral, em função do tipo de secagem realizada, as sílicas de precipitação obtidas no final da etapa (e) podem se apresentar sob a forma de pós de partículas isotrópicas ou anisótropas, apresentando dimensões médias que, em regra geral, estão compreendidas entre 3 e 350 microns. A densidade de enchimento no estado acumulado (DRT) desses pós, medida segundo a norma NF T 30 042, está geralmente compreendida entre 0,1 e 0,3. Por outro lado, esses pós apresentam habitualmente um volume poroso total, tal como definido antes para as esferas vantajosamente compreendido entre 3 e 6 cm³/g.

No âmbito da preparação de sílica especificamente destinado a uma utilização no reforço de matrizes à base de silicone, prefere-se que a sílica fabricada se apresente sob a forma de partículas de tamanho médio compreendida entre 3 e 30 microns e de preferência entre 5 e 15 microns. De forma a atingir essas granulometrias, pode-se utilizar qualquer tipo de sílica obtida segundo o processo da invenção, submetê-lo a uma eventual etapa de moagem, depois, se necessário, separar as diferentes granulometrias presentes no meio da sílica obtida, por exemplo, por utilização de peneiras vibradoras possuindo tamanhos de malhas adaptadas, as partículas de tamanho muito grande podendo ser recuperadas e enviadas à moagem.

As sílicas secadas obtidas no final da etapa (e) podem também ser submetidas a uma etapa de aglomeração, notadamente por compressão

direta, por uma granulação em via úmida (isto é, com utilização de um ligante, tal como a água) por extrusão e, de preferência, por compactação a seco. Quando se aplica essa última técnica, pode mostrar-se vantajoso, antes de proceder à compactação, de desaerar (operação também denominada pré-densificação ou desgaseificação) os produtos pulverulentos de maneira a eliminar o ar incluído neste e assegurar uma compactação mais regular. No fim da etapa de aglomeração, os produtos podem ser calibrados a um tamanho desejado, por exemplo, por peneiramento, depois acondicionados para uma utilização posterior. A sílica precipitada compactada capaz de ser obtida segundo esse modo de realização particular da invenção se apresenta vantajosamente sob a forma de granulados. Se for o caso, esses granulados podem se apresentar sob as formas mais diversas. A título de exemplo, podem-se notadamente citar as formas esférica, cilíndrica, paralelepípedica, de pastilha, de plaqueta, de pequena bola, de extrudado com seção circular ou polilobada. As dimensões médias desses granulados estão, preferencialmente, compreendidas entre 2 e 20 mm. Por outro lado, a densidade de enchimento no estado amontoado desses granulados, medida segundo a norma NF T 30 042, é em geral de pelo menos 0,15 e pode ir até 0,35, e esses granulados apresentam geralmente um volume poroso total compreendido entre 2,5 e 4,5 cm³/g.

Independentemente da forma sob a qual elas se apresentam, as sílicas de precipitação obtidas no fim do processo da invenção possuem geralmente um valor muito baixo de recuperação em água no sentido da invenção, associada notadamente a uma superfície específica importante e uma baixa densidade, que lhe confere uma elevada dispersibilidade notadamente no meio de matrizes elastômeros à base de silicone, o que as torna particularmente adaptadas a uma utilização a título de carga de reforço em uma matriz à base de silicone.

Assim, mais freqüentemente, o processo da invenção leva à obtenção de sílicas de precipitação que possuem uma recuperação em água inferior a 6%. Lembremos que a recuperação em água à qual se faz referência aqui é a recuperação em água no sentido da invenção, medida segundo

o teste de secagem/hidratação definida anteriormente. Na maior parte dos casos, a recuperação em água das sílicas obtidas, segundo o processo da invenção, é inferior ou igual a 5,9% e geralmente inferior a 5,8%. Assim, de forma particularmente vantajosa, a recuperação em água das sílicas obtidas, segundo o processo da invenção pode ser inferior ou igual a 5,7% e mesmo inferior ou igual a 5,5%. Vantajosamente, ela é inferior ou igual a 5,4%, até mesmo inferior ou igual a 5,3%. No caso mais geral, ela permanece todavia mais freqüentemente superior a 4%, e geralmente superior a 4,5%.

Além dessa pouca recuperação em água, as sílicas obtidas, segundo o processo da invenção, são geralmente tais quais após um tratamento térmico a 105 °C, durante 8 horas, elas apresentam um teor em água residual, geralmente compreendido entre 2 e 4% em peso em relação à massa total da amostra, de preferência inferior a 3% em peso em relação à massa total da amostra, e vantajosamente inferior a 2,7% em peso em relação à massa total da amostra.

Por outro lado, as sílicas de precipitações, obtidas segundo o processo da invenção, possuem geralmente uma superfície específica BET, tal qual medida, segundo o método BRUNAUER-EMMET-TELLER, descrito no Journal of the American Chemical Society, vol. 60, página 309 (fevereiro 1938), superior a 100 m²/g, e, de preferência, pelo menos igual a 120 m²/g. Essa superfície específica BET é vantajosamente pelo menos igual a 150 m²/g, mas ela permanece geralmente inferior ou igual a 200 m²/g. Assim, ela está tipicamente compreendida entre 120 e 185 m²/g.

As sílicas obtidas segundo o processo da invenção podem também ser caracterizadas por uma superfície específica dita CTAB, determinada por adsorção de brometo de cetil-trimetilamônio com pH = 9, segundo a norma NFT 45007 (novembro 1987). Geralmente, a superfície específica CTAB das sílicas obtidas, segundo o processo da invenção, está compreendida entre 100 e 200 m²/g, ela é vantajosamente pelo menos igual a 110 m²/g, e, de preferência, pelo menos igual a 130 m²/g. Ela pode assim estar tipicamente compreendida entre 120 e 185 m²/g.

Por outro lado, as sílicas obtidas, segundo o processo da inven-

ção, são geralmente caracterizadas por uma tomada de óleo DOP, determinada segundo a norma NFT 30-022 (março 1953), utilizando-se o dioctilftalato, compreendida entre 150 ml/100 g, e, de preferência, superior a 200 ml/100 g.

5 As sílicas de precipitação provenientes do processo da invenção contêm, geralmente, pelo menos no estado de traços, um sal resultante da ação dos agentes acidificantes utilizados sobre os silicatos utilizados. Assim, quando o processo da invenção utiliza especificamente um silicato alcalino, como precursor da sílica e o ácido sulfúrico a título de agente acidificante, as
10 sílicas de precipitação contêm um sulfato alcalino. Geralmente, o teor em sulfato alcalino nas sílicas assim obtidas é relativamente baixo, mais frequentemente tal que a massa dos íons sulfatos presentes representa geralmente no máximo 0,5% em peso em relação à massa total do material seco (tipicamente entre 0,1 e 0,5% em peso em relação à massa total do material
15 seco). Esse teor em íons sulfato pode ainda ser reduzido, fazendo-se uma filtração seguida de uma lavagem impulsionada do bolo de sílica, quando da etapa (e) do processo. Nesse caso, a massa dos íons sulfatos presentes representa geralmente entre 0,05 e 0,4% em peso em relação ao peso total do material seco, e ela é vantajosamente inferior a 0,3%, de preferência inferior a 0,2%, e ainda mais vantajosamente inferior a 0,1% em peso em relação à massa total do material seco.

 No âmbito da utilização de um silicato de sódio a título de precursor da sílica, no processo da invenção, a sílica obtida no fim do processo contém especificamente íons sódio, independentemente da natureza dos
25 agentes acidificantes utilizados. Geralmente, o teor em sódio residual no meio das sílicas assim obtidas está compreendido entre 300 e 1500 ppm, esse teor podendo ser inferior ou igual a 1000 ppm, e vantajosamente inferior ou igual a 800 ppm. Esse teor em sódio é medido por espectroemissão de chama de uma amostra da sílica de massa determinada, dissolvido no ácido
30 fluorídrico.

 Por outro lado, as sílicas da invenção são caracterizada por um pH, medido segundo a norma ISO 787/9, (pH de uma suspensão a 5% em

peso da sílica na água), geralmente compreendido entre 4,5 e 7, e, de preferência, entre 4,8 e 6.

5 As sílicas de precipitação obtidas segundo o processo da presente invenção apresentam uma aptidão muito boa à dispersão e elas são particularmente adaptadas para uma utilização a título de carga reforçadora em matrizes à base de silicones, às quais elas conferem boas propriedades reológicas, oferecendo-lhe propriedades mecânicas muito satisfatórias. A utilização das sílicas provenientes do processo da invenção constitui um outro objeto particular da presente invenção.

10 As sílicas preparadas pelo processo, de acordo com a invenção, encontram assim uma aplicação particularmente interessante no reforço de matrizes elastômeros à base de silicones, tais como, por exemplo, as matrizes elastômeros vulcanizáveis a frio ou a quente.

15 As sílicas obtidas segundo o processo da invenção são particularmente adaptadas à utilização como carga de composições organossilícicas.

20 A natureza das composições organossilícicas que podem ser reforçadas pelas sílicas obtidas, segundo o processo da invenção, não é crítica. De maneira geral, essas composições organossilícicas podem ser de natureza elastômeros ou pastosas.

25 No caso das composições elastômeros, utiliza-se geralmente um polímero organossilícico vulcanizável tal qual, designando-se por R os radicais de natureza hidrocarbonada ligados aos átomos de silício, a relação entre o número total de radicais R e o número total de átomos de silício está compreendida entre 0,5 e 3. Na constituição do polímero organossilícico, as outras valências disponíveis do silício são ligadas a hétero-átomos, tais como o oxigênio ou o nitrogênio, ou a radicais hidrocarbonados multivalentes.

30 Preferencialmente, as composições organossilícicas carregadas pelas sílicas obtidas, segundo o processo da invenção, são composições organopolissiloxânicas nas quais o organopolissiloxano pode ser linear ou ramificado, e eventualmente comportar, além dos radicais hidrocarbonados, grupamentos reagente, como, por exemplo, grupamentos hidroxilas, grupa-

mentos hidrolisáveis, grupamentos alquenila, ou átomos de hidrogênio.

Mais precisamente, os organopolissiloxanos que constituintes principais dessas composições são constituídos de motivos siloxânicos de fórmula geral:



eventualmente associados a motivos siloxânicos de fórmula:



Nessas fórmulas os diversos símbolos têm a significação apresentada a seguir:

10 - R representa um grupamento de natureza hidrocarbonada não-hidrolisável, esse radical podendo ser:

. um radical alcoíla ou halogenoalquila que tem de 1 a 5 átomos de carbono e que comporta de 1 a 6 átomos de cloro e/ou de flúor;

15 . radicais cicloalcoílas e halogenocicloalcoílas que possuem de 3 a 8 átomos de carbono e contêm de 1 a 4 átomos de cloro e/ou de flúor;

radicais arilas e halogenoarilas que têm de 6 a 8 átomos de carbono e que contêm de 1 a 4 átomos de cloro e/ou de flúor;

radicais cianoalcoílas que têm de 3 a 4 átomos de carbono;

20 - Z representa um átomo de hidrogênio, um grupamento alcenila, um grupamentos hidroxila, um átomo hidrolisável, um grupamento hidrolisável;

- n representa um número inteiro igual a 0, 1, 2 ou 3;

- x representa um número inteiro igual a 0, 1, 2 ou 3;

- y representa um número inteiro inferior ou igual a 2.

25 A título ilustrativo, podem-se citar dentre os radicais orgânicos R, diretamente ligados aos átomos de silício os grupos metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutil, α -pentila, t-butila, clorometila, diclorometila, α -cloroetila, α - β -dicloroetila, fluorometila, difluorometila, α - β -difluoroetila; triflúor-3,3,3 propila; triflúor ciclopropila; ciclopropila; triflúor-4,4,4, butila; hepta-
30 flúor-3,3,4,4,5,5 pentila; β -cianoetila; γ -cianopropila; fenila; p-clorofenila; m-clorofenila; dicloro-3,5 fenila; triclorofenila; tetraclorofenila; o-, p-, ou m-tolila;

α,α,α -trifluorotolila; xililas como dimetil-2,3 fenila; dimetil-3,4 fenila.

Preferencialmente, os radicais orgânicos ligados aos átomos de silício são radicais metila, fenila, ou vinila, esses radicais podendo ser eventualmente halogenados ou ainda radicais cianoalquila.

5 Os símbolos Z representam vantajosamente os átomos de hidrogênio ou de cloro, grupamentos vinilas, grupamentos hidroxilas ou grupamentos hidrolisáveis, tais como radicais amino, amido, aminóxi, oxima, alcóxi, alcoxialcóxi, alquenilóxi, acilóxi.

10 A natureza do organopolissiloxano, e portanto as relações entre os motivos siloxânicos (I) e (II), e a repartição destes são geralmente escolhidas em função da aplicação considerada e em função do tratamento de vulcanização que será efetuado sobre a composição.

15 Pode assim tratar-se de composições vulcanizáveis à temperatura elevada sob a ação de peróxidos orgânicos, tais como o peróxido de ciclo-ro-2,4 benzoila, o peróxido de benzolla, o perbenzoato de t-butila, o peróxido de cumila, o peróxido de di-t-butila.

O organopolissiloxano que entra nessas composições é então constituído essencialmente de motivos siloxânicos (I) e não contém grupos ou de átomos hidrolisáveis.

20 Os polimetilpolissiloxanos terminados por grupamentos trimetilsililas representam um exemplo particularmente importante dessa categoria no plano industrial.

25 A vulcanização pode ser também efetuada à temperatura ambiente ou à temperatura moderada por criação de reticulações entre grupamentos vinilsililados e grupamentos hidrogenossililados, a reação de hidrosililação sendo feita em presença de catalisadores, tais como os derivados da platina. Os organopolissiloxanos utilizados não contêm então átomos ou grupamentos hidrolisáveis.

30 A vulcanização pode ser efetuada sob a ação da umidade. Os organopolissiloxanos contidos nas composições desse tipo contêm átomos ou grupamentos hidrolisáveis, tais como anteriormente definidos. Os motivos siloxânicos (II) contendo esses grupamentos representam no máximo 15%

em peso da massa total do organopolissiloxano utilizado. As composições organopolissiloxânicas desse tipo contêm geralmente catalisadores, tais como o sal de estanho.

5 A vulcanização pode enfim ser feita em presença de agentes de reticulação. Os organopolissiloxanos que entram nessas composições são em geral polissiloxanos lineares ramificados ou reticulados, constituídas de motivos (I) e (II) nos quais Z é um grupamento hidroxila e nos quais x é pelo menos igual a 1. O agente de reticulação pode ser um silano polifuncional, tais como o metiltriacetoxi-silano, o isopropiltriacetoxi-silano, o viniltriacetoxi-
10 silano, o metiltris(dietilaminoxil) silano. Diversos compostos, tais como os silicatos podem ser utilizados como agentes de reticulação.

As composições organossilícicas, de acordo com a invenção, contêm de 5 a 50% e, de preferência, de 10 a 40% de sílicas de precipitação eventualmente tratadas tais como anteriormente definidas. No caso das pas-
15 tas silicones, a proporção em sílica da invenção estará geralmente compreendida entre 3 e 20%.

Além disso, além dos polissiloxanos, da sílica precipitada eventualmente tratada, agentes de reticulação e dos catalisadores de reticulação, as composições podem conter cargas usuais, tais como quartzo pulverizado,
20 terra de diatomadas, talco, negro-de-fumo, carbonato. As composições podem, além disso, conter adjuvantes diversos usuais como agentes antiestrutura, estabilizantes térmicos, agentes tixotrópicos, pigmentos, inibidores de corrosão.

Os agentes antiestrutura, conhecidos também sob a denominação de plastificantes, são, em geral, de natureza organossilícico e são introduzidos à razão de 0 a 20 partes para 100 partes de goma organossilícica. Eles permitem evitar o endurecimento das composições, quando da arma-
25 zenagem. Dentre os agentes antiestrutura, podem-se citar os silanos com grupamentos hidrolisáveis, ou óleos diorganopolissiloxânicos hidroxilados ou alcóxilados de baixo peso molecular. Essas composições são, por exemplo,
30 descritas na patente francesa FR-A-1.111.969.

Dentre os estabilizantes térmicos que são bem-conhecidos do

técnico, podem-se citar os sais, os óxidos e os hidróxidos de ferro, de cério ou de manganês. Esses aditivos que podem ser utilizados sozinhos ou em mistura são em geral introduzidos à razão de 0,01 a 5% em relação ao peso da goma organopolissiloxânica utilizada.

5 As composições organopolissiloxânicas são preparadas, misturando-se os diversos ingredientes da composição, tais como anteriormente descritos. A mistura pode ser feita à temperatura ambiente ou a quente.

10 As matrizes à base de silicone podem ser enformadas por extrusão, antes de serem reticuladas. As sílicas obtidas, de acordo com a invenção, se revelam particularmente úteis, a título de carga de reforço nessa matriz à base de silicone enformada por extrusão, nas quais se baixo teor em água limita a formação de bolhas.

15 Além de suas aplicações a título de cargas em matrizes à base de silicones, as sílicas de pouca recuperação em água da presente invenção podem também ser vantajosamente utilizadas a título de carga de reforço em matrizes à base de polímeros orgânicos e, em particular, em matrizes à base de um ou vários elastômeros, naturais ou sintéticos, e notadamente em matrizes à base de borracha, e mais particularmente à base de borrachas naturais ou sintéticas, de tipo SBR ou borracha butila, em particular. Com efeito, as sílicas obtidas, segundo processo da invenção, de boas qualidades de dispersibilidade e de reforço no meio de matrizes polímeros e elastômeros, nas quais elas permitem notadamente aumentar a resistência à abrasão, o que pode se mostrar interessante no âmbito da constituição de pneumáticos.

25 No âmbito do reforço das matrizes elastômeros, os inventores colocaram, por outro lado, em evidência que as sílicas obtidas, de acordo com o processo da presente invenção, são particularmente adaptadas para realizar o reforço de matrizes transparentes ou translúcidas, tais como aquelas utilizadas em particular para a confecção de peças em borracha transparentes ou translúcidas constitutivas de calçados (por exemplo, solas), nas quais elas afetam muito menos as características de transparência ou de translucidez que a maior parte das outras sílicas atualmente conhecidas

30

utilizadas nesse âmbito.

As sílicas de pouca recuperação em água da presente invenção podem também ser vantajosamente utilizadas a título de agentes espessantes no meio de meios orgânicos ou aquosos, de preferência no meio de meios aquosos, e notadamente no meio de pastas dentífricas.

Por outro lado, as sílicas obtidas, de acordo com a invenção, podem se mostrar úteis em numerosos outros domínios usuais de utilização das sílicas de precipitação, por exemplo para a fabricação de pinturas ou de papéis. Elas se revelam particularmente interessantes a título de suporte em composições alimentares ou cosméticos.

Por seu teor em sais, as sílicas obtidas segundo o processo da presente invenção são, por outro lado, sílicas particularmente bem adaptadas no domínio da galênica. Assim, as sílicas da presente invenção são particularmente adaptadas a título de cargas, de suportes e/ou de excipientes no meio de composições farmacêuticas. A utilização das sílicas da invenção nesse âmbito, e as composições farmacêuticas, obtidas segundo esse modo, constituem um outro objeto específico da presente invenção.

O objeto e as vantagens da presente invenção aparecerão de forma ainda mais evidente, considerando-se os diferentes exemplos de utilização expostos a seguir:

EXEMPLO 1

Em um reator equipado com um sistema de regulação de temperatura e de pH e de um sistema de agitação com hélice com 3 pás, introduziram-se 14 000 g de água, e 630 g de uma solução aquosa de silicato de sódio a 236 g/L em equivalente SiO_2 , a relação ponderal (Rp) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado sendo de 3,46.

Após a colocação da agitação (250 rpm) em funcionamento, a corrente de alimentação assim constituída foi aquecida a 95 °C e o pH foi levado a 7,5, em 11 minutos, por acréscimo de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (vazão média de 61 g por minuto).

Uma vez o pH de 7,5 atingido, procedeu-se a uma adição contínua de 4320 g de uma solução aquosa de silicato de sódio (Rp = 3,46) a 236

g/L em equivalente SiO₂, com uma vazão constante de 48 gramas por minuto (duração da adição: 90 minutos), mantendo-se o pH do meio em um valor igual a 7,5 (a 0,1 unidade de pH aproximadamente), por adição no meio de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L com uma vazão controlada em função da evolução medida para o pH do meio. Em balanço, 4 770 g da
 5 solução de ácido sulfúrico foram acrescentados no meio, o que corresponde a uma vazão média de 53 gramas de solução de ácido sulfúrico acrescentados por minuto.

Após os 90 minutos de adição, parou-se a adição de silicato e
 10 prosseguiu-se em uma adição até estabilização do pH da mistura reacional a 3,4. Fez-se um amadurecimento, deixando-se a solução sob agitação, durante 5 minutos.

O mingau obtido foi em seguida filtrado no filtro plano, depois o bolo obtido foi fragmentado mecanicamente com um pH igual a 5, depois foi
 15 secado por atomização.

As características físico-químicas da sílica seca obtida são as seguintes:

pH de pó: 5,5

Teor em Na₂SO₄: 0,2% em peso (em relação à massa total do
 20 material no estado seco)

Superfície específica CTAB: 160 m²/g

Superfície específica BET: 160 m²/g

Perda ao fogo a 1000 °C: 4,9%

Teor residual em água, após um tratamento de 2 horas a
 25 1000°C: 2,6%

Recuperação em água (segundo a definição da invenção): 5,5%

EXEMPLO 2

Em um reator equipado com um sistema de regulação de temperatura e de pH e com um sistema de agitação com hélice com 3 pás, introduzem-se 14 000 g de água, e 450 g de uma solução aquosa de silicato de sódio a 236 g/L em equivalente SiO₂, a relação ponderal (Rp) SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado sendo de 3,46.
 30

Após a colocação da agitação em funcionamento (250 rpm), a corrente de alimentação assim constituída foi aquecida a 98 °C e o pH foi levado a 7,5, em 11 minutos, por acréscimo de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (vazão média de 61 g por minuto).

5 Uma vez o pH de 7,5 atingido, procedeu-se a uma adição contínua de 3150 g de uma solução aquosa de silicato de sódio ($R_p = 3,46$) a 236 g/L em equivalente SiO_2 , com uma vazão constante de 35 gramas por minuto (duração da adição: 90 minutos), mantendo-se o pH do meio em um valor igual a 7,5 (a 0,1 unidade de pH aproximadamente), por adição no meio de
10 uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L com uma vazão controlada em função da evolução medida para o pH do meio. Em balanço, 3510 g da solução de ácido sulfúrico foram acrescentados no meio, o que corresponde a uma vazão média de 39 gramas de solução de ácido sulfúrico acrescentados por minuto.

15 Após os 90 minutos de adição, parou-se a adição de silicato e prosseguiu-se em uma adição de ácido até estabilização do pH da mistura reacional a 3,4. Efetuou-se um amadurecimento, deixando-se a solução sob agitação, durante 5 minutos.

O mingau obtido foi em seguida filtrado sobre filtro plano, depois
20 o bolo obtido foi fragmentado mecanicamente com um pH igual a 5, depois foi secado por atomização.

As características físico-químicas da sílica seca obtida são as seguintes:

pH de pó: 5,2

25 Teor em Na_2SO_4 : 0,3% em peso (em relação à massa total do material no estado seco)

Superfície específica CTAB: 164 m^2/g

Superfície específica BET: 165 m^2/g

Perda ao fogo a 1000 °C: 4,8%

30 Teor residual em água, após um tratamento de 2 horas a 1000°C: 2,6%

Recuperação em água (segundo a definição da invenção): 5,5%.

EXEMPLO 3

Em um reator equipado com um sistema de regulagem de temperatura e de pH, e com um sistema de agitação com hélice com 3 pás, introduziram-se 11 000 g de água, e 630 g de uma solução aquosa de silicato de sódio a 236 g/L em equivalente SiO₂, a relação ponderal (Rp) SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado sendo de 3,46.

Após a colocação da agitação (250 rpm) em funcionamento, a corrente de alimentação assim constituída foi aquecida a 95 °C e o pH foi levado a 7,5, em 11 minutos, por acréscimo de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (vazão média de 61 g por minuto).

Uma vez o pH de 7,5 atingido, procedeu-se a uma adição contínua de 4320 g de uma solução aquosa de silicato de sódio (Rp = 3,46) a 236 g/L em equivalente SiO₂, com uma vazão constante de 48 gramas por minuto (duração da adição: 90 minutos), mantendo-se o pH do meio em um valor igual a 7,5 (a 0,1 unidade de pH aproximadamente), por adição no meio de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L com uma vazão controlada em função da evolução medida para o pH do meio. Em balanço, 4 770 g da solução de ácido sulfúrico foram acrescentados no meio, o que corresponde a uma vazão média de 53 gramas de solução de ácido sulfúrico acrescentados por minuto.

Após os 90 minutos de adição, parou-se a adição de silicato e prosseguiu-se com uma adição de ácido até estabilização do pH da mistura reacional em 3,4. Fez-se um amadurecimento, deixando-se a solução sob agitação, durante 5 minutos.

O mingau obtido foi em seguida filtrado no filtro plano, depois o bolo obtido foi fragmentado mecanicamente com um pH igual a 5, depois foi secado por atomização.

As características físico-químicas da sílica seca obtida são as seguintes:

pH de pó: 5,4

Teor em Na₂SO₄: 0,2% em peso (em relação à massa total do material no estado seco)

Superfície específica CTAB: 110 m²/g

Superfície específica BET: 126 m²/g

Perda ao fogo a 1000 °C: 5,1%

Teor residual em água, após um tratamento de 2 horas a
5 1000°C: 2,7%

Recuperação em água (segundo a definição da invenção): 5,2%

EXEMPLO 4

Em um reator equipado com um sistema de regulação de temperatura e de pH, e com um sistema de agitação com hélice com 3 pás, introduziram-se 14 000 g de água, e 450 g de uma solução aquosa de silicato de sódio a 236 g/L em equivalente SiO₂, a relação ponderal (Rp) SiO₂/Na₂O do silicato de sódio utilizado sendo de 3,46.

Após a colocação da agitação (250 rpm) em funcionamento, a corrente de alimentação assim substituída foi aquecida a 95 °C e o pH foi levado a 7,5, em 11 minutos, por acréscimo de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (vazão média de 61 g por minuto).

Uma vez o pH de 7,5 atingido, procedeu-se a uma adição contínua de 3 150 g de uma solução aquosa de silicato de sódio (Rp = 3,46) a 236 g/L em equivalente SiO₂, com uma vazão constante de 35 gramas por minuto (duração da adição: 90 minutos), mantendo-se o pH do meio em um valor igual a 7,5 (a 0,1 unidade de pH aproximadamente), por adição no meio de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L com uma vazão controlada em função da evolução medida para o pH do meio. Em balanço, 3 500 g da solução de ácido sulfúrico foram acrescentados no meio, o que corresponde a uma vazão média de 40 gramas de solução de ácido sulfúrico acrescentados por minuto.

Após os 90 minutos de adição, parou-se a adição de silicato e prosseguiu-se com uma adição de ácido até estabilização do pH da mistura reacional em 3,4. Fez-se um amadurecimento, deixando-se a solução sob agitação, durante 5 minutos.

O mingau obtido foi em seguida filtrado no filtro plano, depois o bolo obtido foi fragmentado mecanicamente com um pH igual a 5, depois foi

secado por atomização.

As características físico-químicas da sílica seca obtida são as seguintes:

- pH de pó: 5,4
- 5 Teor em Na_2SO_4 : 0,2% em peso (em relação à massa total do material no estado seco)
- Superfície específica CTAB: $121 \text{ m}^2/\text{g}$
- Superfície específica BET: $131 \text{ m}^2/\text{g}$
- Perda ao fogo a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: 5,4%
- 10 Teor residual em água, após um tratamento de 2 horas a 1000°C : 2,7%
- Recuperação em água (segundo a definição da invenção): 5,2%

EXEMPLO 5

Em um reator equipado com um sistema de regulação de temperatura e de pH, e com um sistema de agitação com hélice com 3 pás, 15 introduziram-se 950 litros de água, e 33 litros de uma solução aquosa de silicato de sódio a 236 g/L em equivalente SiO_2 , a relação ponderal (Rp) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ do silicato de sódio utilizado sendo de 3,46.

Após a colocação da agitação (250 rpm) em funcionamento, a 20 corrente de alimentação assim substituída foi aquecida a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ e o pH foi levado a 7,5, em 11 minutos, por acréscimo de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L (vazão média de 219 litros por hora).

Uma vez o pH de 7,5 atingido, procedeu-se a uma adição contínua de 290 litros de uma solução aquosa de silicato de sódio (Rp = 3,46) a 25 $2,36 \text{ g/L}$ em equivalente SiO_2 , com uma vazão constante de 205 litros por hora (duração da adição: 85 minutos), mantendo-se o pH do meio em um valor igual a 7,5 (a 0,2 unidade de pH aproximadamente), por adição no meio de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 80 g/L com uma vazão controlada em função da evolução medida para o pH do meio. Em balanço, 30 375 litros da solução de ácido sulfúrico foram acrescentados no meio, o que corresponde a uma vazão média de 265 litros de solução de ácido sulfúrico acrescentados por hora.

Após os 85 minutos de adição, parou-se a adição de silicato e prosseguiu-se com uma adição de ácido até estabilização do pH da mistura reacional em 3,4. Fez-se um amadurecimento, deixando-se a solução sob agitação, durante 5 minutos.

5 O mingau obtido foi em seguida filtrado no filtro plano, depois o bolo obtido foi fragmentado mecanicamente com um pH igual a 5, depois foi secado por atomização.

As características físico-químicas da sílica seca obtida são as seguintes:

10 pH de pó: 5,1

Teor em Na_2SO_4 : 0,28% em peso (em relação à massa total do material no estado seco)

Superfície específica CTAB: $157 \text{ m}^2/\text{g}$

Superfície específica BET: $165 \text{ m}^2/\text{g}$

15 Perda ao fogo a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: 5,4%

Teor residual em água, após um tratamento de 2 horas a 1000°C : 3,1%

Recuperação em água (segundo a definição da invenção): 5,7%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de uma sílica de precipitação com pouca recuperação em água, compreendendo as etapas sucessivas que consistem em:

5 (a) prover uma corrente de alimentação inicial, compreendendo um silicato, a concentração em silicato nessa corrente de alimentação, expressa em equivalente SiO_2 sendo inferior a 15 g/L;

(b) por adição de um agente acidificante, levar o pH do meio até um valor compreendido entre 7 e 8;

10 (c) no meio assim realizado, efetuar a adição simultânea de um silicato e de um agente acidificante;

(d) acrescentar um agente acidificante ao meio obtido no final da etapa (c) de forma a levar o meio a um pH compreendido entre 3 e 6,5; e

(e) filtrar a dispersão aquosa de sílica obtida, depois secar o bolo de filtragem obtido no final da etapa de filtragem,

15 sendo que o referido processo é caracterizado pelo fato de que, na etapa (c) as quantidades respectivas de silicato e de agente acidificante acrescentadas no decorrer do tempo são especificamente escolhidas, de forma que, durante o período da adição:

20 - pH do meio reacional permanece compreendido entre 7 e 8; e
- a concentração em silício no meio, expressa em equivalente SiO_2 permanece inferior ou igual a 35 g/L;

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os silicatos utilizados nas etapas (a) e (c) serem silicatos alcalinos.

25 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de os agentes acidificantes utilizados nas etapas (b), (c) e (d) serem escolhidos dentre o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido nítrico, o ácido acético, o ácido fórmico e o ácido carbônico.

30 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de a corrente de alimentação da etapa (a) se apresentar sob a forma de uma solução aquosa de silicato, de concentração, expressa em equivalente SiO_2 , inferior ou igual a 10 g/L.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o agente acidificante da etapa (b) ser introduzido sob a forma de uma solução aquosa de normalidade compreendida entre 0,25 N e 8 N.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de o agente acidificante da etapa (b) ser o ácido sulfúrico, introduzido sob a forma de uma solução aquosa de concentração compreendida entre 10 g/L e 350 g/L.

10 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a adição simultânea do silicato e do agente acidificante da etapa (c) ser realizada por adição contínua de silicato no meio, o pH sendo regulado no decorrer da adição, por introdução de agente acidificante, quando o pH do meio se torna superior a um valor de controle compreendido entre 7 e 8.

15 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a adição simultânea do silicato e do agente acidificante da etapa (c) ser realizada por adição contínua de agente acidificante no meio, o pH sendo regulado durante a adição por introdução de silicato, quando o pH do meio se torna inferior a um valor de controle compreendido entre 7 e 8.

25 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a adição simultânea do silicato e do agente acidificante da etapa (c) consistir em uma adição contínua ao mesmo tempo de agente acidificante e de silicato, com concentrações e das vazões calculadas de forma que, durante todo o período de adição, o pH do meio permaneça compreendido entre 7 e 8.

30 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de o silicato introduzido quando da adição simultânea da etapa (c) estar sob a forma de uma solução aquosa de concentração compreendida entre 10 g/L e 360 g/L.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de o agente acidificante introduzido quando da

adição simultânea da etapa (c) estar sob a forma de uma solução aquosa de normalidade compreendida entre 0,25 N e 8 N.

5 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de a duração da adição da etapa (c) estar compreendida entre 15 e 300 minutos.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de se introduzir um composto de alumínio no meio, no fim da etapa (c), e/ou entre a etapa (c) e a etapa (e).

10 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato do agente acidificante da etapa (d) ser introduzido no meio sob a forma de uma solução aquosa de normalidade compreendida entre 0,25 e 8 N.

15 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de as etapas (a), (b), (c) e (d) serem conduzidas a uma temperatura compreendida entre 90 e 100°C.

16 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de a dispersão aquosa de sílica obtida ao final da etapa (d) ser submetida a uma etapa de amadurecimento, previamente à etapa (e).

20 17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de a etapa (e) compreender uma operação de fragmentação do bolo de precipitação.

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA SÍLICA DE PRECIPITAÇÃO COM POUCA RECUPERAÇÃO EM ÁGUA".

5 A presente invenção refere-se a um processo de preparação de sílica de precipitação com baixa recuperação em água, compreendendo as etapas sucessivas que consistem em: (a) prover uma corrente de alimentação inicial, compreendendo um silicato, a concentração em silicato nessa corrente de alimentação, expressa em equivalente SiO_2 sendo inferior a 15 g/L; (b) levar o pH do meio até um valor compreendido entre 7 e 8, por adição de um agente acidificante; (c) no meio assim realizado, efetuar a adição simultânea de um silicato e de um agente acidificante, as quantidades respectivas de silicato e de agente acidificante acrescentadas no decorrer do tempo sendo especificamente escolhidas, de forma que, durante o período da adição: - pH do meio reacional permanece compreendido entre 7 e 8; e -

10 a concentração em silício no meio, expressa em equivalente SiO_2 permanece inferior ou igual a 35 g/L; (d) acrescentar um agente acidificante ao meio obtido no final da etapa (c) de forma a levar o meio a um pH compreendido entre 3 e 6,5; e (e) filtrar a dispersão aquosa de sílica obtida, depois secar o bolo de filtração realizado no final da filtração. A invenção refere-se também às sílicas com baixa recuperação em água obtidas segundo esse processo e sua utilização, notadamente para o reforço de silicones ou de matrizes de polímeros ou elastômeros.

15

20