



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0603907-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 06/09/2006

**(45) Data de Concessão:** 16/05/2017



---

**(54) Título:** ÁCIDO SILÍCIO DE PRECIPITAÇÃO COM UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE POROS ESPECIAL, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, MISTURAS DE CAUCHO VULCANIZÁVEIS E PRODUTOS DE VULCANIZAÇÃO, E PNEUS

**(51) Int.Cl.:** C01B 33/12; C09C 1/30; C09C 3/12; C08C 19/25

**(30) Prioridade Unionista:** 09/09/2005 DE 10 2005 043 202.6

**(73) Titular(es):** EVONIK DEGUSSA GMBH

**(72) Inventor(es):** OLEG STENZEL; HANS-DETLEF LUGINSLAND; STEFAN UHRLANDT; ANDRÉ WEHMEIER

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ÁCIDO SILÍCIO DE PRECIPITAÇÃO COM UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE POROS ESPECIAL, SEU USO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, MISTURAS DE CAUCHO VULCANIZÁVEIS E PRODUTOS DE VULCANIZAÇÃO, E PNEUS".**

[001] A presente invenção se refere a ácidos silícicos de precipitação, que apresentam uma distribuição de tamanhos de poros particularmente ampla dos poros, com um diâmetro de poro menor do que o da máxima da derivação da função de distribuição de volume de poros, a um processo para produção dos mesmos e uso dos mesmos.

[002] O uso de ácidos silícicos de precipitação em misturas elastoméricas, tal como misturas para superfícies de rolamento de pneus, é conhecido há muito tempo (EP 0501227). Para o uso de ácidos silícicos como carga de reforço em misturas de caucho, tais como encontram utilização, entre outros, para produção de pneus enchidos com ar e artigos de borracha técnicos, são feitas altas exigências. Devem poder ser incorporadas e dispersadas bem e facilmente no caucho, e, em associação com um reagente de conjugação, preferivelmente, um composto de organossilício bifuncional, poder realizar uma ligação química com o caucho, que leva ao alto reforço visado da mistura de borracha. A propriedade de reforço pode ser constatada, particularmente, nos altos valores de tensão estáticos e em um baixo valor de desgaste por atrito. Para a propriedade de reforço dos ácidos silícicos são de importância decisiva o tamanho das partículas, morfologia da superfície, atividade superficial, bem como a capacidade de ligação do reagente de conjugação.

[003] Além disso, é de conhecimento do técnico que compostos de baixa molecularidade, tais como, por exemplo, os compostos de organossilício bifuncionais e aceleradores de vulcanização, podem ser

absorvidos fisicamente e quimicamente nos poros do ácido silícico microporoso e, desse modo, só conseguem exercer limitadamente sua função como promotores de adesividade de caucho ou aceleradores de vulcanização para a reticulação de caucho.

[004] Além disso, é de conhecimento do técnico que o reagente de conjugação, normalmente, um composto de organossilício bifuncional, conhecido de S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers", Rubber Chem. Technol. 69, 325 (1996), deve modificar o mais homoganeamente e quantitativamente possível a superfície eficaz para caucho.

[005] A modificação pode dar-se por uma cobertura preliminar do ácido silícico em substância ou em solução/suspensão (*ex-situ*) (U. Görl, R. Panenka, "Silanisierte Kieselsäuren – Eine neue Produktklasse für zeitgemässe Mischungsentwicklung", Kautsch. Gummi Kunstst. 46, 538 (1993)), bem como durante o processo de mistura (*in situ*) (H.-D. Lunginsland, "Processing of Sílica/Silane Filled Tread Compounds", paper No. 34., presented at the ACS Meeting, April 4-6, 2000, Dallas, Texas/USA), sendo que a modificação *in situ* representa o processo preferido e também normalmente usado. Para garantir uma silanização rápida e quantitativa da superfície eficaz para caucho, é necessário, portanto, enriquecer a superfície de modo controlado com grupos silanol reativos, nos quais pode dar-se a ligação do composto de organossilício. O número de grupos silanol pode ser quantificado, entre outros, como índice de Sears  $V_2$  (comp. R.K. Iler, "The Chemistry of Sílica", John Wiley & Sons (1979)). A estrutura de inter-agregação de ácidos silícicos normalmente é determinada por meio da medição de DBP (j. Beher, G. Schramm, "Über die Bestimmung der Ölzahl von Kautschukfüllstoffen mit dem Brabender-Plastographen", Gummi Asbest Kunstst. 19, 912 (1966)). Um alto índice de DBP é necessário para garantir uma dispersão ótima

da carga no caucho. Uma umidade > 4% é necessária para garantir uma silanização rápida e completa da superfície de ácido silícico com um composto de organossilício (U. Görl, A. Hunsche, A. Muller, H.G. Koban, "Investigations into de Sílica/Silane Reaction Systema", Rubber Chem. Technol. 70, 608 (1997)). A umidade situa-se, tipicamente, entre 4 e 8%.

[006] No que se refere à produção de ácidos silícicos, diversos processos são de conhecimento do técnico. Desse modo, são descritas precipitações a um valor de pH constante no documento EP 0937755. Ácidos silícicos, que foram precipitados a um excesso de cátions constante, foram descritos no documento DE 10124298. Nos documentos EP 0755899 A2 e US 4001379 foram descritas precipitações com índice de alcalinidade constante (índice de AZ). Ácidos silícicos para aplicações de borracha freqüentemente são produzidos sob conservação de um valor de pH constante entre 7 e 10, veja, por exemplo, EP 0901986 A1.

[007] No documento WO 2003016215 são descritos ácidos silícicos que apresentam uma relação de poros de  $V(d5-d50)/V(d5-d100) > 0,66$ . O documento EP 0942029, por sua vez, descreve ácidos silícicos para misturas elastoméricas, que apresentam dois tipos de agregado diferentes.

[008] Era tarefa da presente invenção pôr à disposição ácidos silícicos de precipitação e um processo para produção dos mesmos, que são particularmente bem apropriados como materiais de reforço em misturas elastoméricas. Além disso, deve ser posto à disposição um processo para produção dos ácidos silícicos de acordo com a invenção.

[009] Outras tarefas, não citadas explicitamente, evidenciam-se do contexto total da descrição, exemplos e reivindicações.

[0010] Surpreendentemente, foi descoberto que essa tarefa é

solucionada pelos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção, definidos mais detalhadamente na descrição abaixo, bem como nas reivindicações e nos exemplos.

[0011] São objeto da presente invenção ácidos silícicos de precipitação, caracterizados pelos seguintes parâmetros físico-químicos:

amplitude relativa $\gamma$ da distribuição de tamanhos de poros	4,0 a 10,0 (g nm)/mL
superfície de BET	90 a 320 m <sup>2</sup> /g
superfície de CTAB	100 a 200 m <sup>2</sup> /g
índice Sears V <sub>2</sub>	28 a 40 mL/(5g)
relação de índice Sears V <sub>2</sub> /CTAB	0,16 a 0,28 mL (5 m <sup>2</sup> )

[0012] Além disso, também são objeto da invenção ácidos silícicos de precipitação, que, além dos parâmetros citados, apresentam, independentemente um do outro, um ou mais dos seguintes parâmetros físico-químicos:

relação de BET/CTAB	maior que 0,9 e menor que 1,6
potencial zeta a pH 5	-12 a -30 mV
índice DBP	200 a 330 g/(100g)
diâmetro de partículas primárias	10 – 40 nm
teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5% em peso
resíduo de peneira (Ro-Tap, >300 $\mu$ m)	≥ 80% em peso
fração de peneira (Ro-Tap < 75 $\mu$ m)	≤ 10% em peso
teor de carbono	0,1 a 20,0% em peso

e se apresentam na forma de pós ou na forma de partículas aproximadamente esféricas (microgranulados) ou como granulados.

[0013] Um outro objeto da presente invenção é um processo para produção dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção.

[0014] Um outro objeto da presente invenção é o uso dos ácidos

silícicos de acordo com a invenção em misturas elastoméricas,

[0015] misturas de caucho vulcanizáveis e/ou outros produtos de vulcanização, tais como câmaras de ar, superfícies de rolamento de pneus, envoltórios de cabos, tubos flexíveis, correias de acionamento, correias transportadoras, correias em V, revestimentos de cilindros, pneus, solas de sapato, vedações e elementos de amortecimento.

[0016] Um outro objeto da invenção são misturas elastoméricas, misturas de caucho vulcanizáveis ou outros produtos de vulcanização, bem como pneus, que contêm os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção.

[0017] Os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção têm, entre outras, a vantagem de que depois de sua incorporação em caucho, eles causam uma histerese baixa, portanto, a uma carga mecânico-dinâmica da mistura, provocam uma formação de calor pequena e, conseqüentemente, produzem, por exemplo, uma baixa resistência ao rolamento de um pneu. Além disso, é obtido um bom coeficiente de dispersão e um alto reforço, para produzir um desgaste por atrito pequeno do pneu.

[0018] Até o momento, distribuições de tamanhos de poros mais amplos só podiam ser obtidas por misturas de diversos ácidos silícicos. Nessas misturas as partículas de pelo menos dois ácidos silícicos apresentavam-se uma ao lado da outra na mistura. Isso está associado a algumas desvantagens. Desse modo, por um lado, é preciso realizar uma etapa de mistura adicional e precisa ser garantido que a mistura seja suficientemente homogênea. Um processo desse tipo, portanto, não atingiu nenhuma relevância técnica até o momento. Com os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção foi possível, agora, obter uma amplitude relativa  $\gamma$  especial dos ácidos silícicos de acordo com a invenção em uma única variedade de partículas de ácido silícico. Pelo fato de que no caso dos ácidos

silícicos de precipitação de acordo com a invenção não se tratar de variedades de partículas diferentes, as desvantagens citadas acima puderam ser suprimidas. Desse modo, os ácidos silícicos de acordo com a invenção diferenciam-se os ácidos silícicos descritos no documento EP 09242029.

[0019] Uma outra vantagem dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção é a densidade particularmente alta dos grupos silanol. Os grupos silanol sobre a superfície de ácido silícico funcionam em misturas de caucho ou borracha como possíveis parceiros de reação químicos com um reagente de conjugação. O mesmo é, por exemplo, um silano bifuncional, tal como bis(3-trietoxissililpropil)tetrassulfano ou bis(3-trietoxissililpropil)dissulfano, que possibilita a ligação do ácido silícico na matriz de caucho. Por um número o mais alto possível de grupos silanol é obtida, portanto, uma alta probabilidade de uma conjugação entre ácido silícico e o reagente de conjugação e, com isso, uma alta probabilidade da ligação do ácido silícico na matriz de caucho, o que, finalmente, leva a um potencial de reforço mais alto.

[0020] Em soma, as propriedades especiais dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção e, nesse caso, particularmente,

- a amplitude relativa  $\gamma$  alta da distribuição de tamanhos de poros,

- a alta densidade de grupos silanol,

- a pequena microporosidade,

levam, portanto, às seguintes vantagens:

- depois da incorporação em misturas de elastômeros e de cauchos, devido à distribuição de tamanhos de poros, a uma perda de histerese extraordinariamente baixa,

- em misturas de elastômeros e cauchos, devido aos valores de superfície de CTAB específica, a um alto reforço e a um

comportamento de desgaste por atrito aperfeiçoado,

- um bom comportamento de dispersão, a, simultaneamente, um bom comportamento de incorporação no caucho.

[0021] Além da pequena microporosidade, também o potencial zeta baixo a pH 5 contribui para alta atividade de caucho e densidade de reticulação.

[0022] Os objetos da invenção são descritos no detalhe abaixo.

[0023] Na presente invenção, os termos ácido silícico e ácido silícicos de precipitação são usados como sinônimos.

[0024] Os ácidos silícicos de acordo com a invenção apresentam uma distribuição de tamanhos de poros ampla dos poros com um diâmetro de poro menor do que o da máxima da derivação da função de distribuição do volume de poros, que é determinado por meio de porosimetria de mercúrio. Como ácidos silícicos podem apresentar-se em diversas formas de apresentação – por exemplo, na forma de pós, partículas esféricas ou granulados – para que seja obtido um valor de medição independente da forma de apresentação, precisa dar-se, primeiramente, um tratamento de pressão mecânica do ácido silícico.

[0025] Subseqüentemente, o volume de poros determinado por meio da porosimetria de mercúrio é avaliado na faixa de 3,5 nm a 5  $\mu$ m. Para esse fim, sobre os dados da derivação logarítmica negativa do volume de poros cumulativo é usado um algoritmo, que primeiramente determina o diâmetro de poro característico, mais freqüente. O mesmo situa-se, tipicamente, na faixa de 10 a 100 nm. Partindo desse valor, dá-se a avaliação adicional, de acordo com as instruções na parte experimental. Desse modo, é obtida uma amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição dos tamanhos de poros, que leva em consideração distribuições de tamanhos de poros assimétricas. Desse modo, a amplitude relativa  $\gamma$  é um sinal característico a ser



determinado, independente da forma de apresentação e bem reproduzível, que só descreve os poros que apresentam um diâmetro menor do que os poros mais freqüentes (comp. Figura 1). Esse âmbito de tamanho de poros corresponde, predominantemente, ao volume de poros entre as partículas primárias que se aglomeram para agregados de ácido silícico e permite uma constatação sobre a agregação das mesmas. A amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros, depois da incorporação dos ácidos silícicos de precipitação em caucho, provoca, entre outros, uma histerese menor e, desse modo, garante uma resistência ao rolamento menor de um pneu. A amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros está situada, preferivelmente, na faixa de 4,3 a 10,0 (g nm)/mL, de modo particularmente preferido, de 4,3 a 8,5 (g nm)/mL e, de modo especialmente preferido, de 4,5 a 8,5 (g nm)/mL, bem como de 4,5 a 7,5 (g nm)/mL.

[0026] Os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção apresentam, além disso, um índice de Sears  $V_2$  absoluto alto. O índice de Sears  $V_2$  é uma medida para descrever o número de grupos silanol do ácido silícico. O índice Sears  $V_2$  dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção está situado na faixa de 26 a 40 mL/(5 g), preferivelmente, de 26 a 36 mL/(5 g) e, de modo especialmente preferido, de 26 a 33 mL/(5 g) e 29 a 35 mL/(5 g).

[0027] No entanto, a indicação do número absoluto de grupos silanol sozinho nem sempre é apropriado para caracterizar suficientemente um ácido silícico de precipitação, uma vez que ácidos silícicos de precipitação com alta superfície, em geral, apresentam um número absoluto mais alto de grupos silanol do que ácidos silícicos de precipitação com uma superfície baixa. Desse modo, o índice Sears  $V_2$  precisa ser posto em relação com a superfície do ácido silícico. Para o uso de acordo com a invenção, a superfície de CTAB deve ser vista

como mais importante do que a superfície de BET, uma vez que a mesma é uma medida para a superfície acessível do exterior e, desse modo, à disposição para reticulações com o sistema de caucho. É importante, portanto, o índice Sears  $V_2/CTAB$ . Desse modo, pode ser representado o potencial de reforço gerado pelos grupos silanol por superfície externa incorporada e, desse modo, superfície específica, acessível para o parceiro de conjugação. Os ácidos silícicos de acordo com a invenção distinguem-se por uma relação fortemente aumentada em comparação com ácidos silícicos de precipitação do estado da técnica, do índice de Sears  $V_2$  para a superfície de CTAB, de 0,16 a 0,28 mL/(5 m<sup>2</sup>). Isto é, os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção apresentam, particularmente em relação à superfície externa, um número muito alto de grupos silanol. Preferivelmente, a relação do índice de Sears  $V_2$  para a superfície de CTAB situa-se na faixa de 0,16 a 0,26 mL/(5 m<sup>2</sup>) e, de modo particularmente preferido, de 0,16 a 0,25 mL/(5 m<sup>2</sup>), de modo especialmente preferido, de 0,17 a 0,24 mL/(5 m<sup>2</sup>) e de 0,19 a 0,24 mL/(5 m<sup>2</sup>).

[0028] A superfície específica de CTAB é de importância decisiva, predominantemente, para a propriedade de reforço do ácido silícico (comp. Janzen, Kraus, Rubber Chem. Technol. 44, 1287 (1971)). O potencial de reforço aumenta com superfície de CTAB crescente. Desse modo, os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção distinguem-se por uma superfície de CTAB, preferivelmente, de 105 a 195 m<sup>2</sup>/g, de modo particularmente preferido, de 110 a 190 m<sup>2</sup>/g, e, de modo especialmente preferido, de 110 a 180 m<sup>2</sup>/g, bem como de 110 a 175 m<sup>2</sup>/g. Em uma outra forma de realização especial, os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção apresentam uma superfície de CTAB de 100 a 139 m<sup>2</sup> e, preferivelmente, na faixa de 105 a 134 m<sup>2</sup>/g. Em uma outra forma de realização especial, os ácidos silícicos de precipitação de acordo com

a invenção apresentam uma superfície de CTAB de 141 a 200 m<sup>2</sup>/g e, preferivelmente, de 145 a 190 m<sup>2</sup>/g e 145 a 175 m<sup>2</sup>/g.

[0029] A superfície de BET específica descreve a influência do ácido silícico sobre o comportamento de incorporação no caucho, sobre as propriedades da mistura bruta, bem como sobre a cinética de vulcanização (comp. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)). Desse modo, os ácidos silícicos de acordo com a invenção distinguem-se por uma superfície de BET de 90 a 320 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente, de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g, de modo particularmente preferido, de 105 a 220 m<sup>2</sup>/g, bem como de 105 a 160 m<sup>2</sup>/g e 105 a 135 m<sup>2</sup>/g. Em uma forma de realização especial, os ácidos silícicos de acordo com a invenção distinguem-se por uma superfície de BET de 125 a 250 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente, 141 a 240 m<sup>2</sup>/g e, especialmente, de 155 a 220 m<sup>2</sup>/g.

[0030] Outras informações sobre a atividade superficial, bem como a capacidade de ligação do reagente de conjugação no ácido silícico, bem como a interação de polímero/ácido silícico são obtidas pela determinação do potencial zeta. Nesse caso, são detectadas as ondas de som, que saem de uma suspensão aquosa do ácido silícico, a um valor de pH predeterminado, em um campo elétrico de alta frequência. As mesmas formam-se devido às cargas de superfície do ácido silícico e, desse modo, representam uma medida dos grupos silanol dissociados à disposição para a reação de conjugação. Os ácidos silícicos de acordo com a invenção podem apresentar, vantajosamente, um potencial zeta a pH 5 de -12 a -30 mV. Preferivelmente, o potencial zeta importa em -12 a -25 mV, de modo particularmente preferido, -13 a -21 mV.

[0031] Constatou-se, além disso, que uma alta absorção de DBP dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção é de

utilidade para obter uma boa dispersão. Nesse caso, porém, deve ser observado que por um eventual processo de granulação, o índice de DBP é reduzido e, desse modo, só é admitida uma comparabilidade de ácidos silícicos dentro de uma forma de apresentação. Os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção podem apresentar um DBP de 200 a 330 g/(100g). Preferivelmente, o índice de DBP importa em 250 a 330 g/(100 g) para pós e partículas esféricas (microgranulado), bem como 200 a 260 g/(100 g) para granulados.

[0032] Além da amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros, o tipo dos poros, isto é, se são ou não acessíveis para o caucho, é um outro critério dos ácidos silícicos de acordo com a invenção. O tipo dos poros é descrito pelo quociente de BET/CTAB. Um quociente de BET/CTAB alto indica uma microporosidade e, desse modo, uma alta fração de superfície "interna" – por exemplo, acessível para a molécula de nitrogênio pequena, mas não para caucho. A relação de BET/CTAB dos ácidos silícicos de acordo com a invenção situa-se na faixa de 0,90 a menor que ou igual a 1,60, preferivelmente, situa-se na faixa de 1,08 a 1,50, de modo particularmente preferido, na faixa de 1,10 a 1,40 e, de modo especialmente preferido, na faixa de 1,10 a 1,30 e, de modo principalmente preferido, na faixa de 1,12 a 1,25.

[0033] Os ácidos silícicos de acordo com a invenção podem apresentar um conteúdo de óxido de alumínio de 0,001 a 5% em peso, preferivelmente, 0,001 a 0,5% em peso, de modo particularmente preferido, 0,01 a 0,3% em peso, e, de modo especialmente preferido, 0,01 a 0,15% em peso.

[0034] Os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção podem apresentar-se em diversas formas de apresentação, por exemplo, na forma de um pó, com um tamanho de partícula  $d_{50}$ , determinado por meio de difração de laser, de 1 a 80  $\mu\text{m}$ . As partículas

em forma de pó podem apresentar uma forma externa irregular, mas também regular, isto é, elas também podem, por exemplo, ser substancialmente esféricas. Os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção também podem apresentar-se na forma de partículas substancialmente esféricas (microgranulado), com um tamanho de partícula  $d_{50}$ , determinado por meio da determinação de resíduo de peneira (Alpine), de 80  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ . No caso citado por último, os ácidos silícicos de acordo com a invenção são preparados, preferivelmente, por meio de secagem de torre de pulverização, tal como descrito no documento EP 0937755, e mostram uma forma externa característica para esse método de secagem (veja figuras no documento EP 0937755). O teor do documento EP 0937755 é explicitamente incorporado, pelo presente, no teor do presente pedido. Se os ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção se apresentarem na forma de granulados ( $d_{50} > 1000 \mu\text{m}$  (resíduo de peneira Alpine), então, depois da granulação, eles apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas de tal modo que, por meio da determinação de resíduo de peneira (Ro Tap), pelo menos 80% das partículas são maiores que 300  $\mu\text{m}$  e, no máximo, 10% em peso, menores que 75  $\mu\text{m}$ .

[0035] Os âmbitos de preferência citados podem ser ajustados independentemente um do outro.

[0036] Um outro objeto da presente invenção é um processo para produção dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção, que compreende as seguintes etapas:

a) carga de uma solução aquosa de um silicato alcalino ou alcalino-terroso e/ou de uma base orgânica e/ou inorgânica, sendo que a carga tem um índice de alcalinidade de 20 a 40,

b) adição simultânea a essa carga de silicato alcalino e/ou silicato alcalino-terroso e um acidificante, sob mistura

a 55 a 85°C, até o aumento de viscosidade,

c) interrupção da adição por 35 a 85 minutos, preferivelmente, sob manutenção da temperatura atingida no final da etapa b),

d) outra adição simultânea de silicato alcalino e/ou silicato alcalino-terroso e um acidificante, a uma temperatura de 55 a 85°C, preferivelmente, à mesma temperatura da etapa b) ou c), até ser obtido um conteúdo de sólido de 90 a 140 g/L,

g) agitação adicional da suspensão obtida por 1 a 120 minutos a 80 a 98°C,

h) acidificação com um acidificante, para um valor de pH de 2,5 a 5,0 e

i) filtração e secagem.

[0037] O ponto de aumento de viscosidade corresponde, nesse caso, ao momento até o forte aumento da viscosidade da suspensão precipitada no decorrer da precipitação, comp. EP 0643015.

[0038] Preferivelmente, em pelo menos uma das etapas a) a h), preferivelmente, em pelo menos uma das etapas b) a h), de modo particularmente preferido, nas etapas b) a h), a suspensão precipitada é submetida a um forte cisalhamento, por meio de um agregado de cisalhamento adicional. Preferivelmente, nas etapas b) e d) o ácido sulfúrico é adicionado diretamente sobre a cabeça de cisalhamento do agregado de cisalhamento adicional, de modo que está imediatamente garantida uma mistura intensiva do ácido na suspensão precipitada e, desse modo, uma distribuição a mais homogênea e rápida possível.

[0039] A carga pode importar em aproximadamente 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ou 90% do volume final da precipitação. Os compostos básicos adicionados à carga são escolhidos, particularmente, do grupo dos hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalino-terrosos, carbonatos alcalinos, hidrogencarbonatos alcalinos e silicatos alcalinos.

Preferivelmente, são usados silicato de sódio e/ou lixívia de sódio.

[0040] Como acidificante é usado, preferivelmente, ácido sulfúrico. Mas também podem ser usados outros acidificantes, tais como, por exemplo, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>.

[0041] Como silicato alcalino ou alcalino-terroso são usados, preferivelmente, silicato de sódio (solução de silicato de sódio, com um módulo de peso de 2,0 a 3,5) e/ou outros silicatos, tais como silicato de potássio ou de cálcio. De modo particularmente preferido, é usado silicato de sódio, com um módulo de peso de 3,2 a 3,5 e uma densidade de 1,30 a 1,45 kg/L.

[0042] O índice de alcalinidade ajustado na carga (etapa a), bem como o índice de alcalinidade durante as etapas b) e/ou d) situa-se entre 20 e 40, preferivelmente, entre 20 e 35, de modo particularmente preferido, entre 25 e 35.

[0043] A adição do silicato alcalino e/ou alcalino-terroso e do acidificante durante a etapa b) e/ou d) dá-se, preferivelmente, de tal modo que o índice de alcalinidade da solução de reação durante a respectiva etapa de precipitação seja mantido constante. Por "constante" deve ser entendido que o índice de alcalinidade durante a respectiva etapa de precipitação pode desviar-se, no máximo, em 2% do valor teórico.

[0044] Os componentes alimentados nas etapas b) e d) podem apresentar, respectivamente, concentrações e/ou velocidades de alimentação iguais ou diferentes. Em uma variante do processo, a concentração dos componentes usados é igual nas duas etapas, mas a velocidade de alimentação dos componentes na etapa d) é maior do que na etapa b). De modo particularmente preferido, a velocidade de alimentação dos componentes na etapa d) é de 125 – 140% da velocidade de alimentação na etapa b).

[0045] Subseqüentemente à etapa d), no processo de acordo com

a invenção a adição de silicato alcalino ou alcalino-terroso é interrompida e, opcionalmente, na etapa

e) é alimentado um acidificante, com velocidade igual ou diferente, até ser atingido um valor de pH de 3 a 11, preferivelmente, 5 a 11, e, de modo particularmente preferido, 7 a 10.

[0046] Para variar a concentração do silicato alcalino ou alcalino-terroso, que se encontra à disposição da reação, opcionalmente na etapa

f), por adição de um ou mais compostos básicos do grupo dos hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalino-terrosos, carbonatos alcalinos, hidrogencarbonatos alcalinos e silicatos alcalinos, o valor de pH pode ser novamente aumentado para valores de 8 a 14, preferivelmente, 8 a 11 e, particularmente, 9 a 10. Preferivelmente, é usado silicato de sódio e/ou lixívia de sódio.

[0047] A adição do acidificante na etapa e) ou do composto básico na etapa f) pode dar-se a 40 a 98°C. Preferivelmente, a adição dá-se a 55 a 95°C e, de modo particularmente preferido, à temperatura que também foi escolhida para as etapas b) ou d).

[0048] Além disso, opcionalmente pode dar-se uma adição adicional de sais orgânicos ou inorgânicos durante as etapas a) a h). Isso pode ser realizado em solução ou como sólido, respectivamente, continuamente ao longo do tempo de adição do silicato alcalino e/ou alcalino-terroso e do acidificante ou como adição de batch. Também é possível dissolver os sais em um ou nos dois componentes e então adiciona-los simultaneamente com os mesmos.

[0049] Preferivelmente, a etapa e) é realizada em duas etapas. A velocidade de alimentação do acidificante importa na primeira etapa parcial, preferivelmente, em 90 a 110%, e na segunda etapa parcial, preferivelmente, em 40 a 60% da velocidade de alimentação da etapa d).



[0050] Como sais inorgânicos, são usados preferivelmente, sais alcalinos ou alcalino-terrosos. Particularmente, podem ser usadas todas as combinações dos seguintes íons:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ .

[0051] Como sais orgânicos, são apropriados os sais do ácido fórmico, acético e propiônico. Como cátion, são citados os íons alcalinos ou alcalino-terrosos. A concentração desses sais na solução de adição pode importar em 0,01 a 5 mol/l. Preferivelmente, é usado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como sal orgânico.

[0052] A filtração, liquefação (p.ex., de acordo com DE 2447613) e secagem por tempo longo ou curto dos ácidos silícicos de acordo com a invenção são familiares ao técnico e podem ser consultados, por exemplo, nos documentos citados nesta descrição. A filtração e lavagem do ácido silícico dão-se, preferivelmente, de tal modo que a condutibilidade do produto final importa em  $< 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  e, particularmente,  $< 1300 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

[0053] Preferivelmente, o ácido silícico de acordo com a invenção é secado em um secador de corrente, secador de pulverização, secador de andares, secador de correia, secador de tubo rotativo, secador de flash, secador de spin-flash ou secador de torre de pulverização. Essas variantes de secagem incluem a operação com um atomizador, um pulverizador de um ou dois componentes ou uma camada fluida integrada. A secagem por pulverização pode ser realizada, por exemplo, de acordo com US 4094771. Uma secagem por torre de pulverização pode ser realizada, por exemplo, tal como descrito em EP 0937755. As partículas secadas por pulverização podem apresentar diâmetros médios de acima de  $15 \mu\text{m}$ , preferivelmente, 15 a  $80 \mu\text{m}$ , medidos por meio de difração de laser. As partículas secadas por torre de pulverização apresentam,

preferivelmente, tamanhos de partícula médios, medidos por meio de análise de peneira (Alpine) de acima de 80  $\mu\text{m}$ , particularmente, acima de 90  $\mu\text{m}$ , preferivelmente, acima de 200  $\mu\text{m}$ . O teor dos documentos US 4094771 E EP 0 937755 é pelo presente incorporado explicitamente ao teor do presente pedido.

[0054] A granulação pode ser realizada, por exemplo, com uma prensa de cilindro do tipo WP 50N/75 da empresa Alexanderwerk Ag, Remscheid. Preferivelmente, nesse caso, o produto em forma de pó é desaerado, sem adição adicional de aglutinantes ou líquidos, através de um sistema de alimentação horizontal, com rosca simples, por um sistema de vácuo e introduzido uniformemente entre os cilindros dispostos verticalmente, apoiados nos dois lados. O pó é, nesse caso, comprimido para um composto e, por meio de um triturador, levado para o tamanho máximo de granulado desejado.

[0055] Opcionalmente, os ácidos silícicos de acordo com a invenção podem ser modificados com silanos, silazanos, lineares, cíclicos ou ramificados, compostos de siloxano e/ou compostos orgânicos de silício. Os substituintes podem consistir, por exemplo, em -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, -S, -S<sub>2</sub>, -S<sub>3</sub>, -S<sub>4</sub> alifatos, olefinas, arômatos, arômatos de arila, com ou sem radicais hidróxi, amino, alcóxi, silanol, cianeto, tiocianeto, halogênio, ácido sulfônico, éster de ácido sulfônico, tiol, ácido benzóico, éster de ácido benzóico, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, acrilato, metacrilato e/ou organossilano.

[0056] Preferivelmente, são usados silanos bifuncionais, que possibilitam, por um lado uma conjugação com a carga que contém grupos silanol, por outro lado, uma conjugação com o polímero. Exemplos desses compostos de organossilício são: bis(3-trietoxissililpropila)tetrassulfano, bis(3-trietoxissililpropila)dissulfano, viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, 3-

mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltriethoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriethoxissilano. Outros compostos de organo-silício estão descritos nos documentos WO 99/09036, DE 10163945 e DE 10223658. O teor dos documentos de patente citados é, pelo presente, incluído explicitamente no teor do presente pedido. Em uma forma de realização preferida da invenção, pode ser usado como silano o bis(3-trietoxissililpropil)tetrassulfano ou o bis(3-trietoxissililpropil)dissulfano.

[0057] A modificação dos ácidos silícicos de precipitação, opcionalmente granulados, não granulados, triturados e/ou não triturados, com um ou mais dos compostos citados pode dar-se em misturas de 0,5 a 50 partes, com relação a 100 partes de ácido silícico de precipitação, particularmente, 1 a 15 partes e, de modo particularmente preferido, 1 a 10 partes, com relação a 100 partes de ácido silícico de precipitação, sendo que a reação entre ácido silícico de precipitação e os compostos citados pode ser realizada durante a produção da mistura (in situ) ou fora, por pulverização e subsequente, têmpera da mistura, por mistura do agente de modificação e da suspensão de ácido silícico, com subsequente secagem e têmpera (por exemplo, de acordo com DE 3437473 e DE 19609619) ou de acordo com o processo descrito nos documentos DE 19609619 ou DE 4004781.

[0058] O conteúdo de carbono do ácido silícico modificado importa em 0,1 a 20% em peso, preferivelmente, 0,1 a 10% em peso e, de modo especialmente preferido, 0,5 a 5% em peso.

[0059] Um outro objeto da presente invenção é o uso de ácidos silícicos em misturas elastoméricas, misturas de caucho vulcanizáveis e/ou outros produtos de vulcanização, tais como câmaras de ar, superfícies de rolamento de pneus, envoltórios de cabos, tubos flexíveis, correias de acionamento, correias transportadoras, correias

em V, revestimentos de cilindros, pneus, solas de sapato, vedações e elementos de amortecimento.

[0060] O ácido silícico de acordo com a invenção pode ser misturado em misturas elastoméricas, pneus ou misturas de caucho vulcanizáveis como carga de reforço, em quantidades de 5 a 200 partes, com relação a 100 partes de caucho, como pó, produto esférico ou granulado, tanto com como também sem tratamento adicional orgânico.

[0061] Misturas de caucho ou elastômero devem ser consideradas como equivalentes, no sentido da presente invenção.

[0062] Além de misturas que contêm, exclusivamente, os ácidos silícicos de acordo com a invenção, com ou sem o tratamento adicional orgânico, como carga, as misturas de elastômeros ou caucho podem estar enchidas, adicionalmente, com um ou mais cargas, com maior ou menor reforço.

[0063] Como outras cargas podem ser usados os seguintes materiais:

- negros de carvão: os negros de carvão a ser usados, nesse caso, são produzidos de acordo com os processos de negro de fumo, furnace ou negro de fumo de gás e possuem superfícies de BET de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g, tal como negros de fumo de SAF, ISAF, HSAF, HAF, FED ou GPF. Os negros de fumo opcionalmente também podem conter heteroátomos, tal como, por exemplo, silício;

- ácidos silícicos altamente dispersos, pirógenos, produzidos, por exemplo, por hidrólise de chamuscas de halogenetos de silício. Os ácidos silícicos opcionalmente também podem apresentar-se como óxidos mistos com outros óxidos metálicos, tais como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn e titânio;

- outros ácidos silícicos comerciais;

- silicatos sintéticos, tal como silicato de alumínio, silicatos

alcalino-terrosos, tal como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com superfícies de BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g e diâmetros de partículas primárias de 10 a 400 nm;

óxidos e hidróxidos de alumínio sintéticos ou naturais;

- silicatos naturais, tal como caulim e outros compostos de dióxido de silício de ocorrência natural;

- fibra de vidro e produtos de fibra de vidro (telas, barras) ou microesferas de vidro

- amido e tipos de amido modificados

- cargas naturais, tais como, por exemplo, clays e greda silícica.

[0064] A relação de mistura guia-se, também nesse caso, pelo quadro de propriedades a ser obtido da mistura de borracha acabada. Uma relação de 5 a 95% entre os ácidos silícicos de acordo com a invenção e os outras cargas citadas acima (também como mistura), é concebível e também é realizada nesse âmbito.

[0065] Em uma forma de realização particularmente preferida, podem ser usadas 10 a 150 partes em peso de ácidos silícicos, que consistem totalmente ou parcialmente no ácido silícico de acordo com a invenção, opcionalmente, junto com 0 a 100 de partes em peso de negro de fumo, bem como 1 a 10 partes em peso de um composto de organossilício, respectivamente, com relação a 100 partes em peso de caucho, para produção das misturas.

[0066] Além dos ácidos silícicos de acordo com a invenção, dos organossilanos e outras cargas, os elastômeros formam um outro componente importante da mistura de caucho. São citados, nesse caso, elastômeros, naturais e sintéticos, diluídos ou não em óleo, como polímero individual ou mistura (blend) com outros cauchos, tais como, por exemplo, cauchos naturais, polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), copolímeros de estireno/butadieno, com conteúdos de estireno de

1 a 60, preferivelmente, 2 a 50% em peso (SBR), particularmente produzidos por meio do processo de polimerização de solução, cauchos de butila, copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR), copolímeros de butadieno/acrilnitrila com conteúdos de acrilnitrila de 5 a 60, preferivelmente, 10 a 50% em peso (NBR), caucho de NBR, parcialmente hidrogenado ou totalmente hidrogenado (HNBR), copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), bem como misturas desses cauchos.

[0067] Além disso, são de interesse para misturas de caucho com os cauchos citados, os seguintes cauchos adicionais: cauchos de carboxila, cauchos de epóxido, trans-polipentenâmeros, cauchos de butila halogenados, cauchos de 2-cloro-butadieno, copolímeros de etileno-vinilacetato, copolímeros de etileno-propileno, opcionalmente também derivados químicos do caucho natural, bem como cauchos naturais modificados.

[0068] Cauchos de síntese preferidos estão descritos, por exemplo, em W. Hofmann, "Kautschuktechnologie", Genter Verlag, Stuttgart 1980. Para a produção dos pneus de acordo com a invenção, são particularmente de interesse cauchos de S-SBR polimerizados anionicamente (SBR de solução), com uma temperatura de transição de vidro acima de  $-50^{\circ}\text{C}$ , bem como misturas dos mesmos com cauchos de dieno.

[0069] A incorporação desse ácido silícico e a produção das misturas que contêm esse ácido silícico dão-se do modo usual na indústria da borracha, em um misturador interno ou sistema de cilindros, a, preferivelmente, 80 a  $200^{\circ}\text{C}$ . A forma de apresentação ou uso dos ácidos silícicos pode ser tanto como pó, produto esférico ou granulado.

[0070] Os produtos de vulcanização de caucho de acordo com a invenção podem conter outros adjuvantes de caucho, nas dosagens

usuais, tais como aceleradores de reação, agentes de proteção contra envelhecimento, estabilizadores térmicos, fotoprotetores, agentes de proteção contra ozônio, adjuvantes de processamento, plastificantes, promotores de viscosidade, agentes de expansão, corantes, pigmentos, ceras, diluentes, ácidos orgânicos, retardadores, óxidos metálicos, bem como ativadores, tal como trietanolamina, polietilenoglicol e/ou hexantriol. Esses compostos são conhecidos na indústria do caucho.

[0071] Os adjuvantes de caucho podem ser usados em quantidades conhecidas, que se guiam, entre outros, de acordo com o fim de utilização. Quantidades usuais são, por exemplo, quantidades de 0,1 a 50% em peso, com relação ao caucho. Como reticuladores, podem ser usados enxofre ou substâncias fornecedoras de enxofre. As misturas de caucho de acordo com a invenção podem conter, além disso, aceleradores de vulcanização. Exemplos de aceleradores principais apropriados são mercaptobenzotiazóis, sulfenamidas, tiuramos, ditiocarbamatos, em quantidades de 0,5 a 3% em peso. Exemplos de co-aceleradores são guanidinas, tiouréias e tiocarbonatos, em quantidades de 0,5 a 5% em peso. Normalmente, o enxofre pode ser usado em quantidades de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente, 1 a 3% em peso, com relação ao caucho.

[0072] Os ácidos silícicos de acordo com a invenção podem ser usados em cauchos que são reticuláveis com aceleradores e/ou enxofre, mas também peroxidicamente.

[0073] A vulcanização das misturas de caucho de acordo com a invenção pode dar-se a temperaturas de 100 a 200°C, preferivelmente, 130 a 180°C, opcionalmente, sob pressão de 10 a 200 bar. A mistura dos cauchos com a carga, opcionalmente, adjuvantes de caucho e o composto de organossilício, pode ser realizada em agregados de mistura conhecidos, tais como cilindros, misturadores internos e

extrusores de mistura.

[0074] As misturas de caucho de acordo com a invenção são apropriadas para produção de corpos moldados, por exemplo, para a produção de câmaras de ar, superfícies de rolamento para pneus de verão, inverno e de ano inteiro, pneus para automóveis de passageiros, pneus para veículos utilitários, pneus de motocicletas, componentes de apoio de pneus, envoltórios de cabos, tubos flexíveis, correias de acionamento, correias transportadoras, revestimentos de cilindro, solas de sapato, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

[0075] As misturas de caucho de acordo com a invenção são particularmente apropriadas para a produção de superfícies de rolamento de pneus para veículos de passageiros e motocicletas, mas também pneus para veículos utilitários, com baixa resistência ao rolamento, a uma boa resistência ao desgaste por atrito e bom desempenho no inverno.

[0076] Além disso, as misturas de caucho de acordo com a invenção, sem adição de compostos de organossilício na mistura com um negro de carvão de superfície de rolamento típico, também são apropriadas para aperfeiçoar o comportamento de cut & chip de pneus para construção, máquinas agrícolas e minas (definição e outras descrições, veja "New insights into the tear mechanism" e referências no mesmo, apresentados na Tire Technology 2003 em Hamburgo pelo Dr. W. Niedermeyer).

[0077] As condições de reação e os dados físicos/químicos dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção são determinados com os seguintes métodos:

Determinação do conteúdo de sólido de bolos de filtração

[0078] De acordo com esse método é determinado o conteúdo de sólido de bolos de filtração, por remoção das partes voláteis, a 105°C.



[0079] Para esse fim, são carregados 100,0 g do bolo de filtração em uma cubeta de porcelana tarada, seca (diâmetro de 20 cm) (quantidade carregada E). Opcionalmente, o bolo de filtração é triturado com uma espátula, para obter pedaços soltos de, no máximo, 1 cm<sup>3</sup>. A amostra é secada a 105 ± 2°C em uma estufa de secagem até a constância de peso. Subseqüentemente, a amostra é resfriada para temperatura ambiente em um dessecador, com gel de sílica como agente de secagem. A quantidade descarregada A é determinada gravimetricamente. Determina-se o conteúdo de sólido (FG) em % de acordo com

$$FG = A/E * 100\%$$

Com A = quantidade descarregada em g e E = quantidade carregada em g.

#### Determinação do conteúdo de sólido de suspensões precipitadas

[0080] O conteúdo de sólido da suspensão precipitada é determinada gravimetricamente, após a filtração da amostra. 100,0 mL da suspensão precipitada ( $V_{\text{suspensão}}$ ) homogeneizada são medidos à temperatura ambiente com ajuda de um cilindro de medição. A amostra é filtrada através de um filtro redondo (TIPO 572, Schleicher & Schuell) em um funil de Buchner de porcelana, mas não aspirada até a secagem, para impedir a formação de rachaduras do bolo de filtração. Subseqüentemente, lava-se o bolo de filtração com 100,0 mL de água destilada. O bolo de filtração lavado é transferido para uma cubeta de porcelana e secado a 105 ± 2°C em uma estufa de secagem, até a constância de peso. Após resfriamento para temperatura ambiente, é determinado o peso do ácido silícico secado ( $m_{\text{amostra}}$ ).

[0081] O conteúdo de sólido é determinado de acordo com com:  
conteúdo de sólido em g/L = ( $m_{\text{amostra}}$  em g)/( $V_{\text{suspensão}}$  em l).

#### Determinação do conteúdo de sólido da alimentação de ácido silícico

[0082] A alimentação de ácido silícico é secada no secador de IR

até a constância de peso. A perda por secagem consiste, predominantemente, em umidade de água.

[0083] Em uma cubeta de alumínio tarada são carregados 2,0 de alimentação de ácido silícico e a tampa da unidade de secagem de IR (Mettler, Tipo LP 16) é fechada. Após acionar a tecla de partida, inicia-se a secagem da suspensão a 105°C, que é terminada automaticamente quando a perda de peso por unidade de tempo fica abaixo de 2 mg/(120s).

[0084] A perda de peso em % é indicada diretamente pelo aparelho, na seleção do modo de 0-100%.

[0085] O conteúdo de sólido é obtido de acordo com conteúdo de sólido em % = 100% - perda de peso em %.

#### Determinação do índice de alcalinidade

[0086] Como determinação do índice de alcalinidade (índice de AZ) entende-se o consumo de ácido clorídrico em mL (a 50 mL de volume de amostra, 50 mL de água destilada e um ácido clorídrico usado com a concentração de 0,5 mol/l), em uma titulação potenciométrica de soluções ou suspensões alcalinas, até um valor de pH de 8,30. É detectado, desse modo, o conteúdo de álcali da solução ou suspensão.

[0087] O aparelho de pH (Knick, Tipo: 766 pH-Meter Calimatic, com sensor de temperatura) e o elétrodo de pH (cadeia de medição de uma barra da empr. Schott, tipo N7680) são calibrados à temperatura ambiente com ajuda de duas soluções tamponadoras (pH = 7,00 e pH = 10,00). A cadeia de medição de uma barra é imersa na solução ou suspensão de medição aquecida para 40°C, que consiste em 50 mL de suspensão precipitada e 50,0 mL de água desionizada. Subseqüentemente, adiciona-se, em gotas, solução de ácido clorídrico com a concentração de 0,5 mol/l, até ajustar-se um valor de pH constante de 8,30. Devido ao equilíbrio entre o ácido silícico e o

conteúdo de álcali livre, que inicialmente se ajusta lentamente, é necessário um tempo de espera de 15 min, até uma leitura definitiva do consumo de ácido. Nas quantidades e concentrações de material escolhidas, o consumo de ácido clorídrico registrado corresponde em mL diretamente ao índice de alcalinidade, que é indicado sem dimensões.

#### Determinação do valor de pH

[0088] A determinação do valor de pH do ácido silícico dá-se como suspensão aquosa de 5%, à temperatura ambiente, com base em DIN EN ISO 787-9. Em relação às especificações dessa norma, as quantidades de carga foram modificadas (5,00 g de ácido silícico para 100 mL de água desionizada).

#### Determinação da condutibilidade elétrica

[0089] A determinação da condutibilidade elétrica de ácidos silícicos é realizada como suspensão aquosa de 4%, à temperatura ambiente, com base em DIN EN ISO 787-14. Em relação às especificações dessa norma, as quantidades de carga foram modificadas (4,00 g de ácido silícico para 100 mL de água desionizada).

#### Determinação da umidade

[0090] A umidade de ácidos silícicos é determinada de acordo com ISO 787-2, depois de secagem por 2 horas em uma estufa de secagem de ar circulante, a 105°C. Essa perda por secagem consiste, predominantemente, em umidade de água.

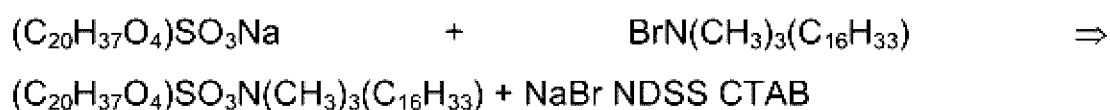
#### Determinação da superfície de BET

[0091] A superfície de nitrogênio específica (doravante chamada de superfície de BET) do ácido silícico em forma de pó, esférico ou granulado, é determinada de acordo com ISO 5794-1/Annex D com um AREA-meter (EMPR. Ströhlein, JUWE).

#### Determinação da superfície de CTAB

[0092] Esse método baseia-se na adsorção de CTAB (N-hexadecila-N,N,N-trimetilamôniobrometo) na superfície "externa" do ácido silícico, com base em ASTM 3765 ou NFT 45-007 (capítulo 5.12.1.3).

[0093] A adsorção de CTAB dá-se em solução aquosa, sob agitação e tratamento com ultra-som. CTAB em excesso, não adsorvido, é determinado por titulação de reversão com NDSS (solução de dioctilsódio-sulfossuccinato, solução "Aerosol OT") com um titroprocessador, sendo que o ponto final é indicado pela máxima da turvação da solução e é determinado por um fotótrodo. A temperatura durante todas as operações realizadas importa em 23 – 25°C, para impedir a cristalização de CTAB. A titulação de reversão tem por base a seguinte equação de reação:



#### Aparelhos

[0094] Titroprocessador METTLER Toledo Tipo DL 55 e titroprocessador METTLER Toledo Tipo DL 70, respectivamente equipados com:

elétrodo de pH, produto Mettler, tipo DG 111 e fotótrodo, produto Mettler, tipo DP550

proveta de titulação, 100 mL de polipropileno

recipiente de vidro de titulação, 150 mL, com tampa

aparelho de filtração por pressão, conteúdo de 100mL

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

#### Reagentes

[0095] As soluções de CTAB ( $C_{CTAB} = 0,015$  mol/l em água desionizada) e NDSS (concentração = 0,00423 mol/l em água desionizada) são adquiridas prontas para uso (empr. Bernd Kraft

GmbH, 47167 Duisburg; N° 6056.4700 solução de CTAB, com a concentração de 0,015 mol/l, n° 6057.4700 solução de NDSS 0,00423 mol/l, armazenada a 25°C e consumidas no espaço de um mês.

## Execução

### 1. Titulação cega

[0096] O consumo de solução de NDSS para a titulação de 5 mL de solução de CTAB deve ser testado 1 x ao dia, antes de cada série de medição. Para esse fim, o fotótrodo é ajustado antes do início da titulação para  $1000 \pm 20$  mV (correspondendo a uma transparência de 100%).

[0097] São carregados, por pipeta, exatamente 5,00 mL de solução de CTAB em uma proveta de titulação e adicionam-se 50,0 mL de água desionizada. Sob agitação, dá-se a titulação com solução de NDSS de acordo com o método de medição familiar ao técnico, com o titroprocessador DL 55, até a turvação máx. da solução. Determina-se o consumo  $V_A$  de solução de NDSS em mL. Cada titulação deve ser realizada como determinação tripla.

### 2. Adsorção

[0098] 10,0 g do ácido silícico em forma de pó, esférico ou granulado, com um teor de umidade de  $5 \pm 2\%$  (opcionalmente, o teor de umidade é ajustado por secagem a 105°C na estufa de secagem ou por umectação uniforme), são triturados com um triturador (Krupps, modelo KM 75, artigo n° 2030-70) por 30 segundos. Exatamente 500,0 mg da amostra triturada (quantidade carregada E) são transferidos para um recipiente de titulação de 150 mL, com barra de agitação magnética e são adicionados exatamente 100,0 mL de solução de CTAB ( $T_1$ ). O recipiente de titulação é fechado com uma tampa e agitado com um agitador Ultra Turrax T25 (eixo de agitação KV-18G, diâmetro de 18 mm) a 18000 rpm, no máximo por 1 min, até a umectação completa. O recipiente de titulação é aparafusado no

titroprocessador DL 70 e o valor de pH da suspensão é ajustado com KOH (0,1 mol/l) para um valor de  $9 \pm 0,05$ .

[0099] A suspensão é submetida a uma aplicação de som por 4 minutos no recipiente de titulação em um banho de ultra-som (Bendelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz, 100 W efeito ou 200 W potência de pico), a 25°C. Subseqüentemente, dá-se uma filtração por pressão imediata por um filtro de membrana, a uma pressão de nitrogênio de 1,2 bar. A primeira descarga é descartada.

### 3. Titulação

[00100] 5,00 mL do produto de filtração restante são adicionados, por pipeta, em uma proveta de titulação e completados para 50,00 com água desionizada. A proveta de titulação é aparafusa no titroprocessador DL 55 e, sob agitação, dá-se a titulação com solução de NDSS, até a turvação máxima. Determina-se o consumo  $V_B$  de solução de NDSS em mL. Cada titulação deve ser realizada como determinação tripla.

### Cálculo

$$C_{CTAB} \text{ (sem correção de umidade)} = \frac{V_A - V_B}{V_A} * \frac{C_{CTAB} * M_{CTAB} * T_1 * P}{E}$$

$V_A$  = consumo de solução de NDSS em mL na titulação da amostra cega

$V_B$  = consumo de solução de NDSS em mL no uso do produto de filtração

$C_{CTAB}$  = concentração da solução de CTAB em mol/l

$M_{CTAB}$  = massa molar de CTAB = 364,46 g/mol

$T_1$  = quantidade adicionada de solução de CTAB em l

$P$  = necessidade de espaço de CTAB = 578,435 m<sup>2</sup>/g

$E$  = quantidade carregada de ácido silícico

[00101] A superfície de CTAB é relacionada ao ácido silícico anidro,

motivo pelo qual é realizada a seguinte correção.

$$\text{CTAB} = \frac{\text{CTAB (sem correção de umidade) em m}^2/\text{g} * 100\%}{100\% - \text{umidade em \%}}$$

[00102] A umidade do ácido silícico é determinada de acordo com o método descrito "determinação da umidade".

#### Determinação da absorção de DBP

[00103] A absorção de DBP (índice de DBP), que é uma medida para a capacidade de absorção do ácido silícico de precipitação, é determinada com base na norma DIN 53601, tal como se segue:

[00104] 12,50 g de ácido silícico em forma de pó ou esférico, com teor de umidade de 0 – 10% (opcionalmente, o teor de umidade é ajustado por secagem a 105°C na estufa de secagem) são carregados na câmara amassadora (artigo número 279061) do absorvômetro de Brabender "E" (sem amortecimento do filtro de saída do registrador de torque). No caso de granulados, é usada a fração de peneira de 3,15 a 1 mm (peneiras de aço fino da empr. Retsch) (por suave compressão dos granulados com uma espátula de matéria sintética pela peneira com tamanho de poros de 3,15 mm). Sob mistura constante (velocidade de rotação das pás da amassadora 125 rpm) adiciona-se, em gotas, à mistura, à temperatura ambiente, dibutilftalato pelo "Dosimaten Brabender T 90/50", com uma velocidade de 4 mL/min. A mistura-se dá-se com uma necessidade de força apenas pequena e é acompanhada através do indicador digital. Próximo ao término da determinação, a mistura fica pastosa, o que é indicado com um forte aumento da necessidade de força. A uma indicação de 600 digits (torque de 0,6 Nm), tanto a amassadora como também a dosagem de DBP são desligadas por um contato elétrico. O motor sincronizado para a alimentação de DBP está acoplado com um contador digital, de modo que o consumo de DBP pode ser lido em mL.

[00105] A absorção de DBP é indicada em g/(100 g) e calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

com DBP = absorção de DBP em g/100 g)

V = consumo de DBP em mL

D = densidade de DBP em g/mL (1,047 g/mL a 20°C)

E = quantidade carregada de ácido silícico em g

K = valor de correção de acordo com a tabela de correção de umidade em g/(100 g)

[00106] A absorção de DBP está definida para ácido silícico anidro, secado. No uso de ácidos silícicos de precipitação úmidos, o valor de correção K deve ser levado em consideração para o cálculo da absorção de DBP. Esse valor pode ser determinado por meio da seguinte tabela de correção, por exemplo, um teor de água do ácido silícico de 5,8% significaria um aumento de 33g/(100 g) para a absorção de DBP. A umidade do ácido silícico é determinada de acordo com o método "determinação da umidade ou da perda por secagem"

Tabela de correção de umidade para a absorção de dibutilftalato (anidro)

% de umidade	% de umidade				
	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31

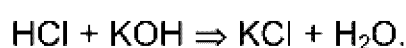


5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	44
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

#### Determinação do índice de Sears

[00107] Pela titulação de ácido silícico com solução de hidróxido de potássio na faixa de pH 6 a pH 9, pode ser determinado o índice de Sears modificado(doravante chamado de índice de Sears  $V_2$ ) como medida para o número de grupos silanol livres.

[00108] O método de determinação tem por base as seguintes reações químicas, sendo que  $\equiv\text{SiOH}$  simboliza um grupo silanol do ácido silícico:



#### Execução

[00109] 10,0 g de um ácido silícico em forma de pó, esférico ou granular, com  $5 \pm 1\%$  de umidade, são triturados uniformemente por 60 segundos com um moinho universal IKA M 20 (550 W; 20000 rpm). Opcionalmente, o teor de umidade da substância básica precisa ser ajustado por secagem a  $105^\circ\text{C}$  na estufa de secagem ou umectação uniforme e a trituração precisa ser repetida. 2,50 g do ácido silícico tratado desse modo, são carregados à temperatura ambiente em um recipiente de titulação de 250 mL e misturados com 60,0 mL de metanol p.A. Após umectação completa da amostra, são adicionados 40,0 mL de água desionizada e dispersa-se por meio de um agitador Ultra Turrax T 25 (eixo de agitação KV-18G, 18 mm de diâmetro) por 30 segundos, a um número de rotações de 18000 rpm. Com 100 mL de água desionizada, as partículas de amostra aderentes na borda do

recipiente e no agitador são lavadas para dentro da suspensão e aquecidos para 25°C em um banho de água termoestabilizado. O aparelho de medição de pH (empr. Knick, tipo: 766 pH-Meter Calimatic, com sensor de temperatura) e o eletrodo de pH (cadeia de medição de uma barra da empr. Schott, tipo N7680) são calibrados à temperatura ambiente sob uso de soluções tamponadoras (pH 7,00 e 9,00). Como o medidor de pH é medido, primeiramente, o valor de pH inicial da suspensão a 25°C, depois, dependendo do resultado, ajusta-se o valor de pH para 6,00, com solução de hidróxido de potássio (0,1 mol/l) ou solução de ácido clorídrico (0,1/l). É escolhido um tipo de titulação dinâmico, com as seguintes condições marginais: volume de titulação incremental  $V_{\min} = 0,05$  mL a  $V_{\max} = 1,0$  mL; tempo de espera entre as adições de volume  $t_{\min} = 2,0$  s a  $t_{\max} = 20,0$  s. O consumo de solução de KOH ou HCl em mL até pH 6,00 corresponde a  $V_1'$ . Depois, são adicionados 20,0 mL de solução de cloreto de sódio (250,00 g de NaCl p.A. completados para 1 l com água desionizada). Com 0,1 mol/l de KOH é depois realizada a titulação até o valor de pH 9,00. O consumo de solução de KOH em mol até pH 9,00 corresponde a  $V_2'$ .

[00110] Subseqüentemente, os volumes  $V_1'$  ou  $V_2'$  primeiramente são normatizados para a quantidade carregada teórica de 1 g e ampliados com 5, do que resultam  $V_1$  e o índice de Sears  $V_2$  nas unidades mL/(5 g).

#### Determinação da amplitude relativa $\gamma$ da distribuição de tamanhos de poros

[00111] De acordo com esse método, é determinada a amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros de ácido silícico por meio da porosimetria de mercúrio. O método baseia-se na intrusão de Hg de acordo com DIN 66133 (com uma tensão superficial de 480 mN/m e um ângulo de contato de 140°), sendo que é usado um aparelho Autopore IV 9500 da empresa Micromeritics.

[00112] O ácido silícico é submetido a um tratamento com pressão antes da medição. Para esse fim, é usado um Manual Hydraulic Press (Nº do pedido 15011 da empr. Specac Ltd., River House 97, Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, U.K.). Nesse caso, são carregados em um "Pellet Die" com 13 mm de diâmetro interno da Specac Ltd. 250 mg de ácido silícico e, conforme indicação, carregados com 1 t. Essa carga é mantida por 5 s e, opcionalmente, reajustada. Subseqüentemente, a amostra é descarregada e secada por 4 h a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  em uma estufa de secagem de ar circulante.

[00113] A carga do ácido silícico no penetrômetro do tipo 10 dá-se exatamente em 0,001 g e, para uma boa reprodutibilidade da medição, é escolhida de tal modo que o "stem volume used", portanto, o percentual do volume de Hg usado para encher o penetrômetro importa em 20% a 40%. Subseqüentemente, o penetrômetro é lentamente evacuado para 50  $\mu\text{m}$  de Hg e deixado por 5 min a essa pressão.

[00114] O manejo do aparelho Autopore dá-se de acordo com as instruções de serviço com o software Version IV 1.05. Cada medição é corrigida por uma medição vazia do penetrômetro. O âmbito de medição importa em 0,0025 – 420 MPa, sendo que são usados pelo menos 136 pontos de medição de equilíbrio (critério específico do aparelho de 10 s) (no âmbito de 0,0025 – 0,25 MPa: 30 pontos, no âmbito de 0,25 – 15 MPa: 53 pontos, 15 – 150 MPa: 40 pontos, no âmbito de 150 – 420 MPa: 13 pontos). Opcionalmente, o software introduz outros pontos de medição, quando o volume de intrusão incremental importa em  $> 0,04$  mL/g. O aplanamento da curva de intrusão dá-se por meio da função de "smooth differentials" do software do aparelho.

[00115] Para determinar a amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros, sobre os dados a derivação logarítmica negativa

da curva de intrusão na faixa de diâmetro de poro de 3,5 nm a 5  $\mu\text{m}$ , é usado o seguinte algoritmo:

[00116] O algoritmo utiliza uma janela móvel, vinda de diâmetros de poro grandes, de três pontos de medição sucessivos da derivação logarítmica negativa da curva de intrusão e forma uma parábola pelos pontos. A máxima da parábola é definida como a máxima A procurada em um diâmetro de poro a. Controla-se se o ponto a está situado no âmbito de diâmetro de poro procurado e representa a máxima global da derivação logarítmica negativa da curva de intrusão. Se esse não for o caso, a janela é deslocada por um ponto, novamente é formada uma parábola e o processo é repetido até que os dois critérios estejam atendidos. Depois, B é definido como 0,300 A. b representa o diâmetro de poro da curva, que é menor que a, no qual o valor B é atingido pela primeira vez. Finalmente, a amplitude relativa  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros é definida como  $\gamma = (a-b)/(A-B) = (a-b)/(0,7 A)$ , sendo que a e b apresentam as unidades nanômetro e  $\gamma$ , a unidade (g nm)/mL.

[00117] Um traçado de curva típico da derivação logarítmica negativa do volume de poros acumulado V, de acordo com a equação 1, no que se refere ao diâmetro de poro x, com i pontos de medição e as características a, b, A bem como B, está representada na Figura 1.

Equação 1:

$$\frac{dV}{d \log x} = \frac{dV}{\frac{1}{x} dx} = x \frac{dV}{dx}$$

$$x \frac{dV}{dx} \approx x \left. \frac{\Delta V}{\Delta x} \right|_{\Delta x = x_i - x_{i-1}} = x_i \frac{V_i - V_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \approx x_i \frac{V_{i-1} - V_{i-2}}{x_{i-1} - x_{i-2}}$$

Determinação do potencial zeta

[00118] De acordo com esse método, é determinado o potencial zeta de ácido silícico a pH 5 por meio da amplitude de som eletrocinética (ESA).

[00119] Para esse fim, primeiramente a amostra é secada a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 5 h até a constância de peso e, depois, são preparados 100 mL de uma suspensão com 1% em vol. de ácido silícico em água destilada. A densidade de partículas necessária para esse fim é determinada por meio de He-picnometria (DIN 66137-2). A dispersão dá-se por 5 minutos por meio de uma barra de ultra-som (Bandelin Sonopuls HD2200, com transformador de ultra-som UW2200, Power 100%, Cycle 8 (80% de Pulse, portanto, 0,8 s de Power e 0,2 s de Pause) com prato de titânio Boosterhorn SH 213 G, 13 mm de  $\varnothing$ , profundidade de imersão 1 cm) em uma proveta (altura 9,5 cm, diâmetro externo 5 cm), que pelo período da aplicação de som é refrigerada no banho de gelo.

[00120] A suspensão levada para temperatura ambiente é agitada com um agitador magnético e bombeada através de uma bomba pneumática pelo sensor PPL-80 do aparelho ESA-8000 da empr. Matec. Dá-se a titulação potenciométrica automática à temperatura ambiente com  $\text{HNO}_3$  5 molar e um "delay time" de 30 s até um valor de pH de 5. Se o valor de pH inicial da suspensão for  $< 5$ , então a titulação se dá com solução de NaOH 5 molar até um valor de pH de 5. A avaliação dá-se por meio do software de aparelho Version pcava 5.94. É calculado o potencial zeta a pH 5:

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\phi \cdot \Delta\rho \cdot c \cdot |G(\alpha)| \cdot \varepsilon}$$

$\zeta$  potencial zeta [ $10^{-3}$  V]

ESA amplitude de som eletrocinética a pH 5 [Pa m/V]

$\phi$  fração de volume (0,01)

$\Delta\rho$  diferença de densidade entre as partículas (s.o) e o líquido (0,997 kg/L)

c velocidade do som na suspensão (1490 m/s)

$\eta$  viscosidade do líquido (0,89 cP menos 2% por  $^{\circ}\text{C}$  de desvio de

25°C)

$\epsilon$  constante dielétrica da suspensão (78,36 As/Vm)

$|G(\alpha)|$  correção da inércia (função do raio de partícula e da densidade, v. Manual).

[00121] Para a determinação, é necessário o valor do raio de partícula médio, que é determinado por meio da suspensão acima, tratada com ultra-som, por meio de dispersão de luz dinâmica. Para esse fim, é usado o aparelho Horiba LB-500 (raio = 0,5 x média da distribuição de partículas, calculation level = 50, espessura da cubeta 1 cm, modelo óptico: índice de refração de líquido, real = 1,333; índice de refração de material, real = 1,45; imaginário = 0,01).

Determinação do tamanho das partículas por meio de difração de laser

[00122] O uso da difração de laser para determinação de tamanhos de partículas de pós baseia-se no fenômeno de que partículas dispersam luz monocromática, com padrão de intensidade diferente, em todas as direções. Essa dispersão depende do tamanho de partícula. Quando menor forem as partículas, tanto maiores são os ângulos de dispersão.

[00123] A preparação e medição da amostra (lavagem do módulo etc), no caso de ácido silícico de precipitação hidrófilo, dá-se com água VE, no caso de ácido silícico de precipitação não suficientemente umectável com água, com etanol puro.

[00124] Antes do início da medição, deixa-se o aparelho de difração de laser (empr. Coulter) e o módulo de líquido (Small Volume Module Plus, 120 mL, empr. Coulter) aquecer-se por duas horas, lava-se o módulo três vezes com água VE, calibra-se o mesmo e, no caso de ácidos silícicos de precipitação hidrofóbicos, lava-se três vezes com etanol.

[00125] Na barra de comando do software de aparelho, escolhe-se sobre o ponto do menu "Medição", a janela de registro de dados

"calcular modelo opt." e registra-se o índice de refração em um registro de dados.rfd: índice de refração de líquido B.I. Real = 1,332 (1,359 para etanol); índice de refração de material Real = 1,46; imaginário = 0,1; fator de forma 1. Adicionalmente, escolhe-se nessa janela de registro os seguintes pontos: medição offset, ajuste, medição de fundo, ajustar conc. de medição, introduzir informações da amostra, introduzir informações de medição, tempo de medição 60 s, número de medições 1, sem dados de PIDS, distribuição de tamanhos. A velocidade da bomba é regulada para 30% no aparelho.

[00126] Dá-se a adição da suspensão homogênea de 1 g de ácido silícico em 40 mL de água VE, com uma pipeta descartável de 2 mL no módulo de líquido do aparelho, de tal modo que é obtida uma concentração constante, com uma absorção de luz de 8 a 12%, e o aparelho dá um aviso de "OK". A medição dá-se à temperatura ambiente. Da curva de dados brutos, o software calcula, na base da distribuição de volume, levando em consideração a teoria de Mie e os parâmetros de modelo ópticos (registro de dados .rfd), a distribuição de tamanhos de partículas e o valor  $d_{50}$  (valor médio).

#### Determinação do resíduo de peneira (Alpine)

[00127] No caso dessa determinação de resíduo de peneira, trata-se de um peneiramento por jato de ar, com base em DIN ISO 8130-1, por meio de um aparelho de peneiramento por jato de ar S200 da empr. Alpine. Para determinação dos valores  $d_{50}$  de microgranulados e granulados, também são usados, para esse fim, peneiras com uma largura de malha  $> 300 \mu\text{m}$ . Para determinar o valor  $d_{50}$ , as peneiras precisam ser escolhidas de tal modo que elas fornecem uma distribuição de tamanhos de partículas, da qual o valor  $d_{50}$  pode ser determinado de acordo com a Figura 2. A representação gráfica e avaliação dão-se analogamente a ISO 2591-1, capítulo 8.2.

[00128] Por valor  $d_{50}$  deve ser entendido o diâmetro de partícula na

distribuição de tamanhos de partículas cumulativa, na qual 50% das partículas apresentam um diâmetro de partícula menor ou igual ao das partículas com o diâmetro de partícula do valor  $d_{50}$ .

#### Determinação do resíduo de peneira (Ro-Tap)

[00129] Com esse método é determinada a parte de partículas mais grossas ( $> 300 \mu\text{m}$ ) e a parte de partículas mais finas ( $< 75 \mu\text{m}$ ) de granulados por meio de peneiramento.

[00130] São usadas uma cubeta de peneira, uma peneira de análise, com tela de peneira metálica (DIN ISO 565 T.2, largura de malha nominal  $75 \mu\text{m}$ ), uma peneira de análise com tela de peneira metálica DIN ISO 565 T.2, largura de malha nominal  $150 \mu\text{m}$ ), bem como uma peneira de análise com tela de peneira metálica (DIN ISO 565 T.2, largura de malha nominal  $300 \mu\text{m}$ , respectivamente, com um diâmetro de peneira de 200 mm. A torre de peneiras é introduzida na seqüência citada em uma máquina de peneiras de análise Ro-Tap B 8260, com comutador de relógio da empr. Tyler e uma quantidade de amostra homogênea de 100,00 g dos granulados de ácido silícico é transferida para a peneira superior. A tampa de peneira e a batidora são inseridas e o peneiramento dá-se com um movimento de rotação e de batida por 5 min. Os resíduos de peneira (Ro-Tap) são determinados de acordo com

fração de peneira (Ro-Tap,  $< 75 \mu\text{m}$ ) em % =  $A_S/E$  \* 100%, bem como resíduo de peneira (Ro-Tap,  $> 300 \mu\text{m}$ ) em % \* 100%, com

$A_S$  = quantidade descarregada do resíduo na cubeta de peneira em g,

$A_{300}$  = quantidade descarregada do resíduo sobre a peneira com largura de malha nominal de  $300 \mu\text{m}$  em g

e E = quantidade de carga em g.

#### Determinação do conteúdo de carbono

[00131] A determinação do conteúdo de carbono em ácidos silícicos dá-se por meio de um analisador de elementos LECO CS 244. Nesse



caso, o ácido silícico é carregado em um cadinho de cerâmica, dotado de aditivos de combustão e aquecido em um forno de indução, sob uma corrente de oxigênio. O carbono existente é, nesse caso, oxidado para  $\text{CO}_2$ . Essa quantidade de gás é quantificada através de detectores de infravermelho.

[00132] Antes da medição efetiva, é realizada uma calibração do aparelho com material de referência apropriado (p.ex., carbureto de tungstênio com 6,17% em peso de carbono). Para ácidos silícicos, são carregados 150 a 200 mg para exatamente 1 mg em uma cubeta de cerâmica. O material de amostra é coberto com 1 g de Lecocel II (pó de uma liga de tungstênio-estanho (de 10%)) e 0,7 de limalhas de ferro. Subseqüentemente, a cubeta é fechada com uma tampa. O forno de indução é ajustado para potência máxima e lavado por 10 s com oxigênio. Depois de a cubeta ter sido inserida no forno de indução, é iniciada a medição automática e a avaliação. Por amostra são realizadas três determinações. O resultado se refere à substância original e é indicada em % em peso.

#### Determinação do conteúdo de óxido de alumínio

[00133] A determinação do conteúdo de óxido de alumínio dá-se com base em DIN EN ISO 3262-18 por meio de espectroscopia de absorção de átomos de chama, a um comprimento de onda de 309,3 nm. Aprox. 20 g de um ácido silícico são carregados para exatamente 0,01 g em uma cubeta de platina e umedecidos com água destilada. É adicionado 1 mL de ácido fluorídrico (40% p.a.) e a mistura é aquecida em um banho de areia até fumejar. Gradualmente, é adicionado, em gotas, ácido nítrico, até o ácido silícico estar completamente dissolvido. Depois de evaporação até a secagem, o resíduo é dissolvido em 3 mL de ácido clorídrico conc. A solução esfriada é transferida quantitativamente para uma proveta de medição de 100 mL e ali completada para 100 mL com água destilada.

[00134] A solução preparada desse modo, é examinada de acordo com as instruções de serviço em um espectrômetro de absorção de átomos de chama (comprimento de onda: 309,3 nm, slit S: 0,7 nm, corrente de gás: acetileno/N<sub>2</sub>O).

[00135] A determinação do conteúdo de alumínio dá-se na amostra original, mas o conteúdo é referido à amostra calcinada por duas horas a 1000°C:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ com relação à substância calcinada} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ com relação à substância original} \times 100}{100\% - \text{perda por calcinação em \%}}$$

#### Determinação do coeficiente de dispersão

[00136] O coeficiente de dispersão pode ser determinado por meio de um método topográfico, descrito sob: "Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie" A. Wehmeier; tese de diploma 1998 na Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt im Fachbereich Chemieingenieurwesen e "Filler dispersion Analysis by Topography Measurements" Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers, Technical Report TR 820.

[00137] Alternativamente, o coeficiente de dispersão também pode ser determinado por meio do processo DIAS (foto-óptico) no Deutschen Institut für Kautschuktechnologie em Hannover (veja H. Geisler, DIK atual, 1a. edição (1997) e Medalia, Rubber Age, abril 1965).

[00138] O melhor grau de dispersão obtível fica em 100%, conseqüentemente, o teoricamente pior ficaria em 0%. Ácidos silícicos com um coeficiente de dispersão de maior que ou igual a 90%, são classificados como de alta dispersibilidade (HD).

[00139] Explicações para determinação do coeficiente de dispersão por meio de topografia de superfície:

$$\text{Coeficiente de dispersão} = 100\% \frac{(\text{Soma das superfícies de pico}) \cdot 100000\% \cdot \text{fator Medalia}}{\text{volume de material de enchimento} \cdot (\text{superfície total examinada})}$$

$$\text{Fator Medalia} = \frac{\frac{\text{volume de material de enchimento}}{100\%} + 0,78}{2}$$

Coeficiente de dispersão em %

Soma das superfícies de pico (medida para aspereza) em mm<sup>2</sup>

Volume de carga em %

Superfície total examinada em mm<sup>2</sup>

[00140] Os seguintes exemplos devem explicar a invenção mais detalhadamente, sem restringir seu alcance.

#### Exemplo 1

[00141] Em um reator de madeira (altura 3,80 m, diâmetro interno 5,50 m), com fundo inclinado, sistema de agitação de lâminas oblíquas MID e turbina de cisalhamento de fluido Ekato, são carregados 41,6 m<sup>3</sup> de água, bem como 4,4 m<sup>3</sup> de silicato de sódio (densidade 1,348 kg/L, 27,0% em peso de SiO<sub>2</sub>, 8,05% em peso de Na<sub>2</sub>O). Subseqüentemente, são adicionados, simultaneamente, sob agitação intensiva e cisalhamento, a uma temperatura de 76°C por 41 min, 9,13 m<sup>3</sup>/h do silicato de sódio citado acima e aprox. 680 l/h de ácido sulfúrico (densidade 1,83 kg/L, 96% em peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A adição de ácido sulfúrico dá-se sobre a turbina de cisalhamento e é regulada de tal modo que no meio de reação existe um índice de AZ de 30,0 +/- 0,3 ao longo de todo o tempo de adição. Depois da adição, é atingida uma temperatura de 81°C. A adição de silicato de sódio é interrompida e o ácido sulfúrico continua a ser adicionado com 930 l/h, até ser atingido um pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente. A suspensão é aquecida no espaço de 20 min com vapor aberto para 90°C e a essa temperatura é agitada intensivamente por 60 min e cisalhada. Imediatamente a seguir, a adição de ácido sulfúrico é retomada com 930 l/h, até ser atingido um valor de pH de 7,0 (medido à temperatura ambiente). Com uma adição de ácido sulfúrico de 500 l/h, é ajustado o

valor de pH final da suspensão, de 3,9. (medido à temperatura ambiente).

[00142] A suspensão obtida é filtrada com uma prensa de filtro de membrana e o bolo de filtração é lavado com água. O bolo de filtração, com um conteúdo de sólido de 23% em peso é subseqüentemente secado com um secador de spin-flash e granulado por cilindragem. A granulação por cilindragem dá-se com uma prensa de cilindro do tipo WP 50 N/75 da empr. Alexanderwerk AG. Nesse caso, o produto em forma de pó é desaerado sem outra adição de aglutinantes ou líquidos, através de um sistema de alimentação horizontal com rosca simples (número de rotações 86 rpm) por um sistema de vácuo (subpressão 0,3 bar) e, simultaneamente, introduzido entre os cilindros apoiados dos dois lados, dispostos verticalmente. A um número de rotações de 11 rpm e uma pressão de 14 bar, o pó é comprimido para uma manta e triturado por meio de um triturador (largura de malha de 8 mm). A fração fina é peneirada com uma peneira de vibração (largura de malha de 1,2 mm) e reconduzida à alimentação de pó. Os dados físico-químicos de uma amostra representativa do pó (Exemplo 1a) e do granulado (Exemplo 1b) estão relacionados na Tabela 1.

#### Exemplo 2

[00143] Em um reator de envoltório duplo (altura 1,60 m, diâmetro interno 1,60 m) de aço fino inoxidável, com fundo de Klöpffer, sistema de agitação de lâminas oblíquas MID e turbina de cisalhamento de fluido Ekato, são carregados 1200 l de água, bem como 172,4 kg de silicato de sódio (densidade 1,348 kg/L, 27,0% em peso de  $\text{SiO}_2$ , 8,05% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Subseqüentemente, são adicionados, simultaneamente, sob agitação intensiva e cisalhamento, a uma temperatura de 65°C por 35 min, 5,85 kg/min do silicato de sódio citado acima e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade 1,83 kg/L, 96% em peso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A adição de ácido sulfúrico dá-se sobre

a turbina de cisalhamento e é regulada de tal modo que no meio de reação existe um índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. As duas adições de matéria prima são interrompidas e a suspensão obtida é agitada intensivamente por 60 min a 65°C e cisalhada. Finalmente, são adicionados, simultaneamente, sob continuação de agitação intensiva e cisalhamento, a 65°C por 45 min, 8,00 kg/min do silicato de sódio citado acima e aprox. 0,90 kg/min do ácido sulfúrico citado acima. A adição de ácido sulfúrico é novamente regulada de tal modo que no meio de reação existe um índice de Az de 30,0 +/- 0,3. A adição de silicato de sódio é interrompida e o ácido sulfúrico com 0,90 kg/min continua a ser adicionado, até ser obtido um pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente). A suspensão é aquecida para 90°C no espaço de 40 min com vapor indireto, através do aquecimento de envoltório duplo e a essa temperatura é agitada intensivamente por 60 min e cisalhada. Imediatamente a seguir, a adição de ácido sulfúrico é retomada novamente, com 0,90 kg/min, até ser atingido um valor de pH de 7,0 (medido à temperatura ambiente). Com uma adição de ácido sulfúrico de 0,45 kg/min, é ajustado o valor de pH final da suspensão de 3,1 (medido à temperatura ambiente). A suspensão obtida é filtrada com uma prensa de filtro de membrana e o bolo de filtração é lavado com água. O bolo de filtração, com um conteúdo de sólido de 23% em peso é subsequentelemente liquefeito com água e o ácido sulfúrico citado acima em um dissolvedor. A alimentação de ácido silícico com 21% em peso de conteúdo de sólido e um valor de pH é subsequentelemente secada por pulverização, sob adição de amoníaco, de tal modo que no produto final se ajusta um valor de pH, medido como suspensão de 5%, de 5,9 e granulada analogamente ao Exemplo 1, a um número de rotações de 13 rpm e a uma pressão de 20 bar. Os dados físico-químicos de uma amostra representativa do produto em forma de pó (ExemLo 2a) e do produto granulado

(Exemplo 2b) estão relacionados na Tabela 1.

### Exemplo 3

[00144] Em um reator de envoltório duplo (altura 1,60 m, diâmetro interno 1,60 m) de aço fino inoxidável, com fundo de Klöpffer, sistema de agitação de lâminas oblíquas MID e turbina de cisalhamento de fluido Ekato, são carregados 1205 l de água, bem como 172,4 kg de silicato de sódio (densidade 1,348 kg/L, 27,0% em peso de SiO<sub>2</sub>, 8,05% em peso de Na<sub>2</sub>O). Subseqüentemente, são adicionados, simultaneamente, sob agitação intensiva e cisalhamento, a uma temperatura de 60°C por 45 min, 5,85 kg/min do silicato de sódio citado acima e aprox. 0,65 kg/min de ácido sulfúrico (densidade 1,83 kg/L, 96% em peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A adição de ácido sulfúrico dá-se sobre turbina de cisalhamento e é regulada de tal modo que no meio de reação existe um índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. As duas adições de matéria prima são interrompidas e a suspensão obtida é agitada intensivamente por 60 min a 60°C e cisalhada. Finalmente, são adicionados simultaneamente, sob continuação de agitação intensiva e cisalhamento a 60°C por 43 min, 8,00 kg/min do silicato de sódio citado acima e aprox. 0,90 kg/min do ácido sulfúrico citado acima. A adição de ácido sulfúrico é novamente regulada de tal modo que no meio de reação existe um índice de AZ de 30,0 +/- 0,3. A adição de silicato de sódio é interrompida e o ácido sulfúrico com 0,90 kg/min continua a ser adicionado, até ser obtido um pH de 9,0 (medido à temperatura ambiente). A suspensão é aquecida para 90°C no espaço de 40 min com vapor indireto, através do aquecimento de envoltório duplo e a essa temperatura é agitada intensivamente por 60 min e cisalhada.

[00145] Imediatamente a seguir, a adição de ácido sulfúrico é novamente retomada, cp, 0,90 kg/min, até ser atingido um valor de pH de 7,0 (medido à temperatura ambiente). Com uma adição de ácido

sulfúrico de 0,45 kg/min, é ajustado o valor de pH final da suspensão de 3,2 (medido à temperatura ambiente). A suspensão obtida é filtrada com uma prensa de filtro de membrana e o bolo de filtração é lavado com água. O bolo de filtração, com um conteúdo de sólido de 21% em peso, é subsequentelemente liquefeito em um dissolvedor, com água e o ácido sulfúrico citado acima. A alimentação de ácido silícico, com um conteúdo de sólido de 18% em peso e um valor de pH de 4,1, é subsequentelemente secada por pulverização, sob adição de amoníaco, de tal modo que no produto final ajusta-se um valor de pH, medido como suspensão de 5%, de 5,6 e é granulada, analogamente ao Exemplo 1, a um número de rotações de 12 rpm e a uma pressão de 18 bar. Os dados físico-químicos de uma amostra representativa do produto em forma de pó (Exemplo 3a) e do produto granulado (Exemplo 3b) estão relacionados na Tabela 1.

**Tabela 1:**

	Unidade	Exempl o 1a	Exempl o 1b	Exemp lo 2a	Exempl o 2b	Exemp lo 3a	Exempl o 3b
Forma de apresentação		Pó	Granul ado	Pó	Granul ado	Pó	Granula do
Umidade	%	5,7	5,7	5,6	5,8	5,6	5,4
Valor de pH	-	7,0	7,2	5,9	5,9	5,6	5,8
Condutibilidade	$\mu\text{S}/\text{cm}$	380	400	280	260	570	580
Superfície de BET	$\text{m}^2/\text{g}$	127	125	149	155	205	203
Superfície de CTAB	$\text{m}^2/\text{g}$	113	113	133	134	171	173
Absorção de DBP	$\text{g}/(100 \text{ g})$	285	244	271	219	263	233
Índice de Sears $V_2$	$\text{mL}/(5 \text{ g})$	-	26,3	26,7	27,1	29,0	29,6
Índice de Sears $V_2/\text{CTAB}$	$\text{mL}/(5 \text{ m}^2)$	-	0,233	0,201	0,202	0,170	0,171
BTE/CTAB	-	1,12	1,11	1,12	1,16	1,20	1,17

Potencial zeta	mV	-	-17,3	-	-15,5	-17,6	-16,3
Amplitude relativa y da distribuição de tamanhos de poros	(g nm)/mL	-	4,6	7,0	7,1	5,0	5,2
Resíduo de peneira (Ro-Tap, > 300 µm)	%	-	88,2	-	88,9	-	92,4
Fração de peneira (Ro-Tap, < 75 µm)	%	-	4,5	-	4,5	-	2,6
Conteúdo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	-	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13

Exemplos de tecnologia de aplicação

[00146] Exemplos 1b, 2b, 3b: produção das misturas de caucho e produtos de vulcanização

[00147] Instruções de execução gerais

[00148] A receita usada para as misturas de borracha (Standard Green Tire) está indicada na Tabela 2 abaixo. Nesse caso, a unidade "phr" significa partes em peso, com relação a 100 partes em peso do caucho bruto usado.

Tabela 2:

Standard Green Tire			
Substância	phr	Designação do artigo	Empresa
1a. Etapa	Misturas básicas		
Buna VSL 5025-1	96	S-SBR, diluído em óleo (veja texto)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG; 51369 Leverkusen; Deutschland
Buna CB24	30	cis-1,4-BR (veja texto)	Lanxess Europe GmbH & Co. KG; 51369 Leverkusen; Deutschland



ácido silícico de acordo com a invenção (KS)	80		
X 50-S	12,8	Si 69 (bis(3-trietoxisililpropil)tetrassulfano/Carbon Black do tipo N330:50%/50%	Degussa AG; Frankfurt am Main; Deutschland
ZnO, RS RAL 844C	3,0	ZnO	Amsperger Chemikalien GmbH; 50858 Köln; Deutschland
EDENOR ST1 GS	2,0	ácido palmitinoestearínico; estearina "índice de iodo 1"	Caldic Deutschland GmbH & Co. KG; 40231 Düsseldorf; Deutschland
Naftden ZD	10,0	óleo plastificante aromático	Chemetall GmbH; 60487 Frankfurt a.M.; Deutschland
Vulkanox 4020/LG	1,5	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6 PPD)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau; Deutschland
Protektor G 3108	1,0	Mistura de ceras de hidrocarboneto refinadas	Paramelt BV; 706875 Paramelt BV; NL 1704 RJ Heerhugowaard; Niederlande
2a. etapa	Zwicken/etapa de remill		
Batch etapa 1			
3a. etapa	Acabamento da mistura		
Batch etapa 2			
Vukacit D	2,0	N,N'-difetilguanidina (DPG)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau; Deutschland

Vulkacit CZ/EG-C	1,5	N-cicloexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS)	Rhein Chemie Rheinau GmbH; 68219 Mannheim Rheinau; Deutschland
Perkacit TBZTD	0,2	tetrabenziltiuramodissulfeto (TBzTD)	Flexsys N.V./S.A., Woluwe Garden; B-1932 At. Stevens Woluwe; Belgien
Enxofre moído	1,5	Enxofre finamente dividido Ph Eur, BP	Merck KGaA; 64271 Darmstadt; Deutschland

[00149] No caso do polímero VSL 5025-1, trata-se de um copolímero de SBR polimerizado em solução da Bayer AG (atual Lanxess Europe GmbH & Co. KG), com um conteúdo de estireno (por meio de espectroscopia de UV) de aprox.  $25 \pm 2\%$  em peso e um conteúdo de vinila (por meio de espectroscopia de IR) de aprox.  $50 \pm 4\%$  em peso. O copolímero contém aprox. 27% em peso de óleo mineral aromático (25,8 – 28,8% em peso) e apresenta uma viscosidade de Mooney (ASTM D 1646) de aproximadamente  $50 \pm 5$  MU.

[00150] No caso do polímero Buna CB 24, trata-se de um cis-1,4-polibutadieno (tipo de titânio) da Bayer AG (atualmente, Lanxess Europe GmbH & Co. KG), com um conteúdo de cis-1,4 (por meio de espectroscopia de IR) de pelo menos 96% em peso e uma viscosidade de Mooney (DIN 53523) de aproximadamente 45 UM (39 UM – 49 UM).

### Tabela 3:

#### Instruções de mistura

1a. etapa	Misturador interno GK 1.5N, grau de enchimento 0,73, 70 rpm, temperatura de passagem 70°C, pressão do êmbolo 5,5 bar
0,0' – 0,5'	Polímeros
0,5' – 1,5'	1/3 KS, X 50 S; em 1,5' limpar
1,5' – 2,5'	1/3 KS; em 2,5' limpar

2,5' – 3,5'	1/3 KS; ingredientes restantes; em 3,5' limpar
3,5' – 5,0'	misturar, opc. necessária variação de números de rotações, para obter a temperatura de ejeção
5,0'	descarregar o batch (temperatura do batch 145°C - 155°C) e colocar sobre o cilindro: retirar manta
24 horas de armazenamento intermediário à temperatura ambiente até a etapa 2	

2a. etapa	Misturador interno GK 1.5N, grau de enchimento 0,71, 80 rpm, temperatura de passagem 80°C, pressão do êmbolo 5,5 bar
0,0' – 2,0'	Batch etapa 1 plastificar
2,0' – 5,0'	Manter temperatura do batch em 150°C por variação do número de rotações
5,0'	Descarregar o batch (temperatura do batch 145°C - 155°C) e colocar sobre o cilindro: retirar a manta
4 horas de armazenamento intermediário à temperatura ambiente até a etapa 3	

3a. etapa	Misturador interno GK 1.5N, grau de enchimento 0,69, 40 rpm, temperatura de passagem 50°C, pressão do êmbolo 5,5 bar
0,0' – 2,0'	Batch etapa 2, acelerador, enxofre
2,0'	descarregar o batch (temperatura do batch 90°C - 110°C) e colocar sobre o cilindro: 3° esquerdo, 3° direito cortar, dobrar, virar 5° estreito, 5° largo retirar manta
12 horas de armazenamento intermediário à temperatura ambiente até o início dos testes	

[00151] O processo geral para produção de misturas de caucho e produtos de vulcanização das mesmas está descrito no seguinte livro: "Rubber Technology Handbook", W.Hofmann, Hanser Verlag 1994.

[00152] O tempo de vulcanização para os corpos de teste a 165°C importa, respectivamente, em 20 min para o Exemplo 1b e 2b, bem

como em 15 min para o Exemplo 3b.

[00153] O teste de tecnologia de borracha dá-se de acordo com os métodos de teste indicados na Tabela 4.

**Tabela 4:**

Teste Físico	Normas/Condições
Teste de vulcâmetro, 165°C, RPA, 1,6 Hz, 42% de amplitude D <sub>max</sub> (dNm) D <sub>max</sub> – D <sub>min</sub> (dNm)	DIN 53529/3, ISO 6502
Teste de vulcâmetro, 165°C, 0,5° de desvio Reômetro MDR t 90% t 80% - t 20% (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Teste de tração no anel, 23°C Valor de tensão (MPa)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore-A, 23°C (SH)	DIN 53 505
Ball Rebound (%), 60°C	DIN EM ISO 8307, altura da queda 500 mm, esfera de aço, d = 19mm, 28 g
Desgaste por atrito, 10 N de força (mm <sup>3</sup> )	DIN 53 516
Coefficiente de dispersão (%)	veja texto
Propriedades viscoelásticas, 50 N força preliminar e 25 N força de amplitude, Tempo de aquecimento 5 min, Registro do valor de medição, depois de 30 s de tempo de Módulo E* complexo (MPa) Fator de perda tan δ (-)	DIN 53 513, ISO 2856

[00154] Nas tabelas apresentadas a seguir estão representados os dados de tecnologia de uso dos Exemplos 1b, 2b e 3b, que foram compostos e testados de acordo com as Tabelas 2 – 4.

**Tabela 5:**

		Ultrasil VN 2 GR	Exemplo 1b
Dmax	dNm	44,9	48,1
Dmax – Dmin	dNM	38,6	40,8
t 90%	min	6,6	5,0
t 80% - t 20%	min	2,4	1,7
Valor de tensão 300%	MPa	11,6	12,5
dureza Shore-A	SH	65	64
Desgaste por atrito DIN	mm <sup>3</sup>	116	113
Ball-Rebound	%	58,6	66,0
E*, 60°C, 16 Hz	MPa	9,7	9,1
tan &, 60°C, 16 Hz	-	0,124	0,13

**Tabela 6:**

		Ultrasil 700 GR	Exemplo 2b
Dmax	dNm	43,6	47,8
Dmax – Dmin	dNM	35,8	40,1
t 90%	min	6,4	5,5
t 80% - t 20%	min	2,5	1,8
Valor de tensão 300%	MPa	10,1	12,4
dureza Shore-A	SH	65	66
Desgaste por atrito DIN	mm <sup>3</sup>	125	116
Ball-Rebound	%	60,6	64,5
E*, 60°C, 16 Hz	MPa	10,7	10,3
tan &, 60°C, 16 Hz	-	0,155	0,127

Tabela 7:

		Ultrasil 7005	Exemplo 3b
Dmax	dNm	46,9	48,9
Dmax – Dmin	dNM	37,2	39,0
t 90%	min	8,4	7,1
t 80% - t 20%	min	3,7	3,0
Valor de tensão 300%	MPa	10,8	12,6
dureza Shore-A	SH	68	69
Desgaste por atrito DIN	mm <sup>3</sup>	107	103
Ball-Rebound	%	58,8	58,9
E*, 60°C, 16 Hz	MPa	10,9	11,8
tan δ, 60°C, 16 Hz	-	0,138	0,133

[00155] Na receita de Standard Green Tire foram usados como referências ácidos silícicos obteníveis comercialmente da Degussa AG, que se situam no mesmo âmbito de superfície de CTAB (veja Tabela 8) como o ácido silícico de acordo com a invenção a ser respectivamente testado. Desse modo, está garantido que os resultados de tecnologia de borracha sejam bem comparáveis.

Tabela 8: Unidade

	Unidade	Ultrasil VN 2 GR	Ultrasil 7000 GR	Ultrasil 7005
Superfície de BET	m <sup>2</sup> /g	127	172	180
Superfície de CTAB	m <sup>2</sup> /g	129	158	171
amplitude relativa γ da distribuição de tamanhos de poros	(g nm)/mL	3,8	3,4	3,5

[00156] Na comparação dos dados de misturas brutas no MDR e no RPA, todos os três ácidos silícicos de acordo com a invenção distinguem-se por um torque máximo Dmax fortemente aumentado, o que tem como conseqüência uma densidade de reticulação

aumentada ( $D_{max} - d_{min}$ ). Devido a esse fato são obtidas nítidas vantagens no reforço, que se manifesta em um valor de tensão elevado 300% e um desgaste por atrito DIN diminuído, a uma dureza Shore A comparável. Além disso, as velocidades de reticulação t80% - t20% estão vantajosamente aumentadas em todos os exemplos nas Tabelas 5 a 7. Também podem ser vistas, nitidamente, as vantagens dos ácidos silícicos de precipitação de acordo com a invenção nos dados dinâmicos. Nesse caso, são obtidos aperfeiçoamentos no que se refere à perda de histerese, o que pode ser visto nos valores de ball-rebound elevados e nos valores de  $\tan \delta$  reduzidos. Isso permite a conclusão de que esses novos ácidos silícicos de precipitação, incorporados em um composto de superfície de rolamento de pneu, irão apresentar uma melhor resistência ao rolamento e, com isso, um consumo de combustível menor no veículo a um comportamento de desgaste por atrito simultaneamente bom ou aperfeiçoado.

[00157] Os coeficientes de dispersão estão situados para todos os três ácidos silícicos de precipitação examinados (Exemplo 1b, 2b e 3b) em maior que ou igual a 90% e podem, portanto, ser classificados como ácidos silícicos de alta dispersão (HD) (Tabela 9).

Tabela 9: Coeficiente de dispersão de acordo com Medalia

Exemplo 1b	Exemplo 2b	Exemplo 3b
98%	95%	90%

[00158] O comportamento de tecnologia de borracha descrito deve ser atribuído, particularmente, à amplitude  $\gamma$  da distribuição de tamanhos de poros. Existem morfologias de ácido silícico, que são substancialmente mais estáveis do que as conhecidas até o momento e, devido a isso, apesar de boa dispersibilidade, também se mantêm depois da incorporação na matriz de caucho. Disso resultam regiões com alta densidade de ácido silícico e regiões nas quais a matriz de polímero predomina, sendo que, sobretudo as últimas regiões, levam a

perdas de histerese nitidamente menores. Sobretudo pelo alto número de grupos silanol e pela alta densidade dos grupos silanol (índice de Sears  $V_2/CTAB$ ), maior quantidade de polímero é ligada através do silano bifuncional do que é usual. Resulta um comportamento de reforço muito bom, o que é indicado pelo alto valor de tensão de 300% e pelo pequeno desgaste por atrito DIN. Pelo baixo potencial zeta dos ácidos silícicos de acordo com a invenção e da atividade superficial elevada associada a isso, a interação de polímero/ácido silícico, normalmente pequena, devido às diferentes polaridades, pode ser nitidamente aperfeiçoada, tal como é indicado pelo comportamento de reforço aumentado, bem como pelos valores de  $D_{max} - D_{min}$  aumentados.

[00159] Esse comportamento é apoiado por uma pequena microporosidade, com o que são removidos menos compostos de baixa molecularidade, tais como, por exemplo, aceleradores ou ativadores do equilíbrio da reação. Isso contribui para uma vulcanização mais eficaz, com o que é produzida uma densidade de reticulação mais alta, em associação com um reforço aperfeiçoado.



## REIVINDICAÇÕES

1. Ácido silícico de precipitação, caracterizado pelos seguintes parâmetros físico-químicos:

amplitude relativa $\gamma$ da distribuição	
de tamanhos de poros	4,0 a 10,0 (g nm)/mL,
superfície de BET	90 – 320 m <sup>2</sup> /g,
superfície de CTAB	100 a 200 m <sup>2</sup> /g,
índice de Sears V <sub>2</sub>	26 a 40 mL/(5 g),
relação de índice de Sears V <sub>2</sub> /CTAB	0,16 a 0,28 mL/(5 m <sup>2</sup> ),
relação BET/CTAB	0,90 – 1,30.

2. Ácido silícico de precipitação, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o potencial zeta a pH 5 importa em -12 a -30 mV.

3. Ácido silícico de precipitação, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a capacidade de absorção de óleo, medida como índice de DBP, importa em 200 a 330 g/(100 g).

4. Ácido silícico de precipitação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> importa em entre 0,001 e 5% em peso.

5. Ácido silícico de precipitação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o mesmo se apresenta na forma de um granulado e que o resíduo de peneira (Ro – Tap) sobre uma peneira de 300  $\mu$ m importa em pelo menos 80% em peso.

6. Ácido silícico de precipitação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a fração de peneira < 75  $\mu$ m (Ro – Tap) importa em, no máximo, 10% em peso.

7. Ácido silícico de precipitação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o conte-

údo de carbono situa-se entre 0,1 a 20,0% em peso.

8. Processo para produção de ácidos silícicos de precipitação, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que, sucessivamente:

(a) uma solução aquosa de um silicato alcalino e/ou alcalino-terroso e/ou de uma base orgânica e/ou inorgânica é carregada, sendo que a carga apresenta um índice de alcalinidade de 20 a 40,

(b) a essa carga são adicionados, sob agitação intensiva a 55 a 85°C, até o aumento de viscosidade, simultaneamente, silicato alcalino e/ou silicato alcalino-terroso e um acidificante,

(c) a adição é interrompida por 35 a 85 minutos, preferivelmente, sob manutenção da temperatura atingida no término da etapa (b),

(d) subsequentemente, a 55 a 85°C, preferivelmente, à mesma temperatura da etapa (b) ou (c), são adicionados, sob agitação, simultaneamente, silicato alcalino e/ou silicato alcalino-terroso e um acidificante, até ser obtido um conteúdo de sólido de 90 a 140 g/L,

(g) a suspensão obtida é agitada adicionalmente por 1 a 120 minutos, a 80 a 98°C,

(h) com um acidificante, acidifica-se para um valor de pH de 2,5 a 5,0 e

(i) filtra-se e seca-se.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a velocidade de alimentação na etapa (d) é maior do que na etapa (b).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que, na etapa (b), silicato alcalino e/ou alcalino-terroso e acidificante são adicionados de tal modo que o índice de alcalinidade permanece constante durante essa etapa.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 8 a 10, caracterizado pelo fato de que, na etapa (d), silicato alcalino e/ou alcalino-terroso e acidificante são adicionados de tal modo que o índice de alcalinidade permanece constante durante essa etapa.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de que o índice de alcalinidade, nas etapas (a) a (d), situa-se entre 20 e 35, preferivelmente, entre 25 e 35.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 12, caracterizado pelo fato de que:

(e) o pH é ajustado para 3 a 11 por adição de ácido, após a etapa (d).

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato de que:

(f) o pH é aumentado para 8 a 14 por adição de um composto básico, após a etapa (e).

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 14, caracterizado pelo fato de que em pelo menos uma das etapas (a) a (h), a suspensão precipitada é cisalhada por meio de um agregado de cisalhamento adicional.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 15, caracterizado pelo fato de que, nas etapas (b) e (d), o ácido sulfúrico é adicionado diretamente sobre a cabeça de cisalhamento do agregado de cisalhamento adicional, de modo que se dá imediatamente uma mistura intensiva do ácido na suspensão precipitada e, desse modo, uma distribuição a mais homogênea e rápida possível.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 16, caracterizado pelo fato de que, como base, é usado um silicato alcalino e/ou alcalino-terroso e/ou um hidróxido alcalino ou alcalino-terroso.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 17, caracterizado pelo fato de que, durante as etapas (a) a (h), dá-se uma adição de um sal orgânico ou inorgânico.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 18, caracterizado pelo fato de que, para secagem, é usado um secador de corrente, secador de pulverização, secador de andares, secador de correia, secador de tubo rotativo, secador de flash, secador de spin-flash ou secador de torre de pulverização.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 19, caracterizado pelo fato de que depois da secagem é realizada uma granulação com um compactador de cilindro.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 20, caracterizado pelo fato de que o ácido silícico de precipitação é modificado com silanos, silazanos lineares, cíclicos e/ou ramificados, compostos de siloxano e/ou compostos orgânicos de silício.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que bis(3-trietoxissililpropila)tetrassulfano ou bis(3-trietoxissililpropila)dissulfano é usado para modificação do ácido silícico de precipitação.

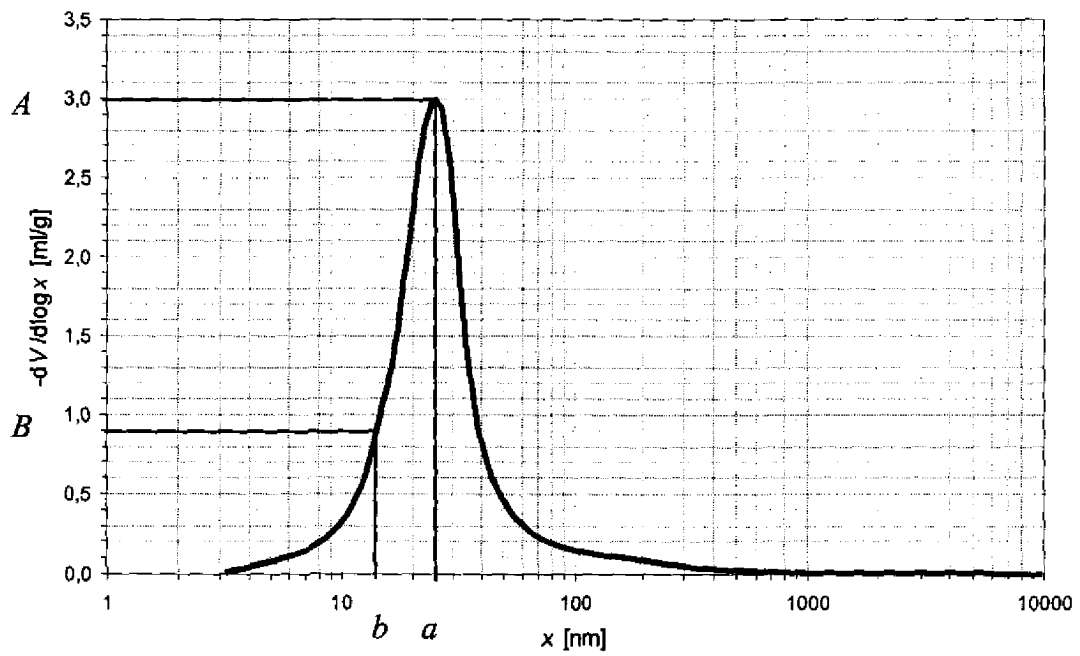
23. Uso de ácidos silícicos, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que é para produção de misturas elastoméricas, misturas de caucho vulcanizáveis e/ou de outros produtos de vulcanização, tais como câmaras de ar, superfícies de rolamento de pneus, envoltórios de cabos, tubos flexíveis, correias de acionamento, correias transportadoras, correias em V, revestimentos de cilindros, pneus, solas de sapato, vedações e elementos de amortecimento.

24. Misturas de caucho vulcanizáveis e produtos de vulcanização, caracterizados pelo fato de que contêm pelo menos um ácido silícico de precipitação, como definido em qualquer uma das rei-

vindicações 1 a 7, como carga.

25. Pneus, caracterizados pelo fato de que contêm pelo menos um ácido silícico de precipitação, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

FIG 1



Traçado de curva típica da derivação logarítmica negativa do volume de poros acumulado  $V$ , no que se refere ao diâmetro de poro  $x$ , com as características  $a$ ,  $b$ ,  $A$  e  $B$ .

FIG 2

