

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

(21) **PI0610229-8 A2**

(22) Data de Depósito: 04/04/2006
(43) Data da Publicação: 08/06/2010
(RPI 2057)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 220/06

C08F 2/44

C05D 9/00

(54) Título: **MATERIAL HÍBRIDO INTUMESCÍVEL EM ÁGUA COM ADITIVOS INORGÂNICOS E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 07/05/2005 DE 10 2005 021 221.2

(73) Titular(es): GEOHUMUS INTERNATIONAL RESEARCH & DEVELOPMENT GMBH & CO. KG

(72) Inventor(es): JÜRGEN KUNSTMANN, OLIVER ZINDEL, REINMAR PEPPMÖLER, WULF BENTLAGE

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006003053 de 04/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/119828 de 16/11/2006

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a um material híbrido intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligados na mesma, com um comportamento de intumescimento dependente de tempo, que corresponde a uma absorção de água de pelo menos 7,5 vezes o peso próprio do material híbrido dentro de uma hora, bem como suas utilizações. Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a produção desse material híbrido intumescível em água.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MATERIAL HÍBRIDO INTUMESCÍVEL EM ÁGUA COM ADITIVOS INORGÂNICOS E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a um moderno material híbrido intumescível em água abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma, com um comportamento de intumescimento dependente de tempo, que corresponde a uma absorção de água de pelo menos 7,5 vezes o próprio peso do material híbrido dentro de uma hora, bem como seus usos. Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a produção de um material híbrido intumescível em água compreendendo a preparação de uma mistura de reação abrangendo pelo menos um componente polimerizável e pelo menos um solvente apropriado, sendo que o valor de pH da mistura de reação é menor do que 7; mistura de partículas de sólidos inorgânicos e de pelo menos um reticulador na mistura de reação; partida da reação de polimerização; e controle da reação de polimerização, de modo que com o aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação, seja obtido um material híbrido esponjoso, intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma.

ANTECEDENTE DA INVENÇÃO

Já foram descritos (co)polímeros de acrilato, que absorvem água ou líquidos aquosos com formação de hidrogéis. Esses são usualmente preparados através de processos da polimerização de suspensão ou emulsão inversa, tais como são descritos nas US-PS 4.286.082, DE-PS 27 06 135, US-PS 4.340.706 e DE-PS 28 40 010. Polímeros obteníveis dessa maneira, também são mencionados superabsorventes e usualmente são empregados no setor higiênico e sanitário. Também já foi proposto, que os polímeros formadores de hidrogéis, obtidos para o setor de higiene, sejam aplicados no setor botânico como acumuladores de água, por exemplo, no pedido de patente DE 101 14 169.6 ou também no pedido de patente internacional WO 03/000621.

No caso de materiais, tal como descrito na WO 03/000621, verificou-se, que superabsorventes contendo materiais eruptivos, com base em seu teor de íons de metais polivalentes, que podem atuar como formadores de complexo, seguem algumas leis tanto na produção quanto também na aplicação. Foi mostrado, especialmente, que tanto o processo de produção, quanto também os pós de pedra utilizados, têm uma influência considerável sobre o poder de intumescimento dos produtos descritos nesse pedido de patente internacional. Desse modo, verificou-se, por exemplo, que na produção desses materiais convencionais de mistura básica de polimerização, obtêm-se partículas, que precisam de um tempo relativamente longo, para intumescer inteiramente, parcialmente 24 horas e mais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Conseqüentemente, um objetivo da invenção é pôr um produto à disposição, que não necessita mais desse tempo de intumescimento prolongado.

Além disso, o objetivo se propõe, a pôr um material híbrido intumescível em água à disposição, o qual, por exemplo, disponibiliza a oferta de mineral e nutrientes necessários para plantas em uma matriz de polímero reticulada, contendo substâncias de lastro de modo tal, que a capacidade de acumular água ou a intumescibilidade do material híbrido não seja prejudicada.

Além disso, o objetivo se propõe, em disponibilizar processos para a produção de materiais híbridos contendo substâncias minerais e sólidos inorgânicos para múltiplas finalidades de aplicação, os quais levem a produtos, que são essencialmente livres de resíduos monômeros.

As soluções da presente invenção resultam dos objetivos das reivindicações independentes de produto, processo e utilização. Concretizações vantajosas são mencionadas nas respectivas subreivindicações.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 mostra a estrutura esponjosa de um material híbrido exemplar de acordo com a invenção, conforme o exemplo 1, em que a figura 1A mostra o material seco com um alfinete como comparação de tamanho e

a figura 1B mostra o mesmo material em estado intumescido, saturado com água.

A figura 2 mostra o comportamento de intumescimento do material segundo exemplo 4 (curva inferior, triângulos) em relação ao material híbrido segundo o exemplo 4 (curva superior, quadrados).

A figura 3 mostra as diferentes alturas de crescimento de grama na comparação de substrato de planta sem adição de material híbrido de acordo com a invenção (vasos à esquerda) com substrato de planta contendo o material híbrido (vasos à direita), com uma rega de 57 ml a cada três dias, sendo que a figura 3B representa um aumento do recorte da fotografia da figura 3A.

A figura 4 mostra as diferentes alturas de crescimento da grama na comparação do substrato de planta sem adição de material híbrido de acordo com a invenção (vasos à esquerda) com substrato de planta contendo o material híbrido (vasos à direita), com uma rega de 57 ml a cada seis dias, sendo que a figura 4B representa um aumento do recorte da fotografia da figura 4A.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE FORMAS DE CONCRETIZAÇÃO EXEMPLARES

Para a solução dos objetos mencionados acima, bem como de outros, disponibiliza-se na presente invenção um novo material híbrido intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma, o qual apresenta extraordinárias características, especialmente no comportamento de intumescimento. Sem querer estipular uma determinada teoria, presume-se atualmente, que as modernas características do material híbrido podem ser condicionadas pelo processo de sua produção.

De acordo com uma forma de concretização exemplar da presente invenção, põe-se à disposição um material híbrido intumescível em água e um processo de produção para este fim, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma, sendo que o material híbrido em contato com líquidos aquosos,

por exemplo, água, intumescce rapidamente com absorção de água e alcança o mais prematuramente possível sua máxima absorção.

Por "intumescível em água" entende-se presentemente, um material, que em contato com água ou líquidos aquosos, tais como por exemplo, soluções salinas, líquidos corporais e outros ou outros solventes próti-
cos-polares, com absorção desses líquidos, sofre um aumento de seu volume próprio, preferentemente no entanto, não em sua estrutura química. O termo "matriz de polímero de estrutura reticulada" designa presentemente, um homo- ou copolímero reticulado tridimensionalmente com estrutura porosa aberta e/ou fechada, a qual contém partículas de sólidos inorgânicos, preferentemente em forma ligada, por exemplo, ligada quimicamente e/ou oclusa na estrutura porosa. É preferível, que a matriz de polímero de estrutura reticulada ou o material híbrido mantenha essencialmente sua estrutura também no estado saturado de água. A matriz de polímero de estrutura reticulada ou o material híbrido pode absorver preferentemente água até o limite de saturação, sem formar um hidrogel, isto é, a matriz de polímero ou o material híbrido não forma nenhum hidrogel líquido com absorção de água, tal como é usualmente o caso nos superabsorventes. Especificações de porcentagem em peso, desde que não seja mencionado expressamente de outro modo, referem-se ao peso total do material híbrido seco, isto é, por exemplo, com um teor de água inferior a cerca de $< 0,1\%$ em peso e/ou 12 horas após a secagem do material, preferentemente a cerca de 40°C , preferentemente no forno de ar circulante. Todas as especificações de índices, faixas e características mencionadas nesse caso, bem como parâmetros, desde que não seja mencionado expressamente de outro modo, são entendidas como sendo eventualmente combináveis uns com os outros.

O comportamento de intumescimento do material híbrido, pode ser determinado por exemplo, pelo contato do material híbrido com uma quantidade suficiente, por exemplo, de água totalmente dessalinizada, tipicamente à temperatura ambiente de cerca de $20\text{--}23^{\circ}\text{C}$, preferentemente 20°C e pesagem do material gotejado após determinados espaços de tempo.

De acordo com uma forma de concretização exemplificada da invenção, o material apresenta um comportamento de intumescimento dependente de tempo, o qual corresponde a uma absorção de água de pelo menos 7,5 vezes mais o peso próprio do material híbrido seco dentro de uma hora, preferentemente em pelo menos 10 vezes, preferentemente 12,5 vezes, de modo particularmente preferido, pelo menos 15 vezes o peso próprio do material híbrido seco dentro da primeira hora. Depois de 2 horas, a absorção de água do material híbrido pode encontrar-se em pelo menos 10 vezes mais do peso próprio do material híbrido seco, preferentemente em pelo menos 12,5 vezes, preferentemente 15 vezes, de modo particularmente preferido, em pelo menos 17,5 vezes do peso próprio do material híbrido seco. Depois de 3 horas a absorção de água do material híbrido pode encontrar-se em pelo menos 12,5 vezes mais do peso próprio do material híbrido seco, preferentemente em pelo menos 15 vezes, preferentemente em 17,5 vezes, de modo particularmente preferido, em pelo menos 20 vezes o peso próprio do material híbrido seco. A absorção de água do material híbrido após 24 horas encontra-se em pelo menos 15 vezes mais, preferentemente em 20 vezes, preferentemente em 25 vezes, de modo particularmente preferido, em pelo menos 30 vezes o peso próprio do material híbrido seco e pode perfazer mais do que 50 vezes, sem formar um hidrogel, tal como os superabsorventes convencionais.

O material híbrido intumescível em água, contendo sólido, da presente invenção, diferencia-se de materiais convencionais por sua produção e composição. Ele possui especialmente uma alta intumescibilidade e no estado residual úmido, não seco, por exemplo, é diretamente comparável com humo. No processo de intumescimento em líquidos aquosos pode aparecer, com base no aumento do volume de poros, um efeito de absorção, que pode causar uma absorção de líquido que ultrapassa a capacidade de absorção da matriz de polímero.

Em formas de concretização exemplares da invenção, o material híbrido é essencialmente livre de silicato de metal alcalino e/ou essencialmente livre de resíduos monômeros. De acordo com a invenção, entende-se

pelo termo "essencialmente livre de resíduos monômeros" um material, o qual contém menos do que 1000 ppm, preferentemente menos do que 500 ppm e de modo particularmente preferido, menos do que 300 ppm, eventualmente mesmo menos do que 100 ppm ou menos do que 50 ppm de resíduos monômeros.

Em certas formas de concretização exemplares, a matriz de polímero abrange pelo menos um homopolímero e/ou copolímero de componentes etilenicamente insaturados, especialmente do ácido acrílico ou de derivados do ácido acrílico. A matriz de polímero pode ser formada, por exemplo, através da polimerização de pelo menos um monômero hidrossolúvel, etilenicamente insaturado, contendo grupos ácidos e eventualmente adicionalmente, com pelo menos um comonômero hidrossolúvel, etilenicamente insaturado, polimerizável com o mesmo, ao qual podem ser acrescentados pelo menos um reticulador e eventualmente outro polímero hidrossolúvel, preferentemente em quantidades de cerca de 0,01 até 5% em peso, tipicamente 0,1 até 2% em peso. Como reticuladores podem ser utilizadas, por exemplo, substâncias, que contêm pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados ou pelo menos um grupo etilenicamente insaturado e pelo menos um outro grupo funcional, que é reativo em relação aos grupos ácidos. Monômeros, comonômeros, polímeros hidrossolúveis, reticuladores e outros componentes de polímeros apropriados, são descritos abaixo em relação com o processo de produção.

Em certas formas de concretização, os monômeros ou comonômeros podem ser eventualmente parcialmente neutralizados com substâncias básicas, tais como hidróxido de sódio, solução de amoníaco, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, guanidina e carbonato de guanidina ou através do uso de pós de pedra/substâncias minerais como partículas de sólidos inorgânicos.

Em formas de concretização exemplares da invenção, a proporção de peso da matriz de polímero para as partículas de sólidos inorgânicos pode encontrar-se entre 99:1 e 1:99, preferentemente entre cerca de 90:10 até 10:90 ou eventualmente entre cerca de 70:30 até cerca de 30:70. Em

formas de concretização preferidas, a fração de sólidos inorgânicos encontra-se pelo menos em cerca de 50% em peso, preferentemente em pelo menos 60% em peso e de modo particularmente preferido, pelo menos em cerca de 70 ou mesmo pelo menos 80% em peso. A fração do polímero pode
5 encontrar-se pelo menos em cerca de 5% em peso, preferentemente pelo menos em cerca de 10% em peso ou pelo menos em cerca de 20% em peso.

As partículas de sólidos inorgânicos podem abranger, por exemplo, substâncias minerais moídas, escórias ou pós de pedra, que compreendem pelo menos um material selecionado de areia de quartzo, argila, xisto,
10 rochas sedimentares, rochas de meteoritos, rochas eruptivas, tais como por exemplo, pós de pedra vulcânica, grauvaque, gneisse, trasse, basalto, diábase, dolomita, magnesita, bentonita, ácido silício pirógeno e feldspato. Essas partículas de sólidos, integradas à matriz de polímero de estrutura reticulada do material híbrido, por exemplo, podem melhorar consideravelmente a
15 estrutura do solo e o clima do solo em aplicações agrícolas ou botânicas e através da adição de adubos do grupo de adubos K, N, P convencionais e/ou de oligoelementos, tais como ferro, zinco e outros, representar uma ótima fonte nutritiva para plantas, sendo preenchidas todas as condições importantes para seu crescimento. Através da estrutura esponjosa porosa do
20 material híbrido da presente invenção, a capilaridade do solo pode ser melhorada e simultaneamente, a qualidade do solo ser positivamente influenciada devido à presença de minerais finamente moídos, especialmente areia finamente moída. Além disso, o teor de substâncias minerais dos materiais
25 híbridos representa um peso do produto, de modo que pode ser impedido, por exemplo, uma flotação com alta umidade do solo.

Visto que os componentes inorgânicos do material híbrido de acordo com a invenção, particularmente com respeito aos oligoelementos e/ou em combinação com o tamanho da partícula podem influenciar o decurso da polimerização e, com isso, a estrutura esponjosa do material híbrido,
30 foi comprovado como sendo vantajoso em determinadas formas de concretização exemplares da invenção, selecionar o tamanho das partículas da par-

tículas de sólidos inorgânicos de maneira apropriada. Visto que esses pós de pedra representam simultaneamente uma fonte de substâncias nutritivas minerais para as plantas, o grau de moagem pode ser selecionado de modo tal, que os tamanhos das partículas das partículas de sólidos inorgânicos se encontram abaixo de 200 μm , preferentemente abaixo de 100 μm .

Em determinadas formas de concretização da invenção, o material híbrido pode abranger, por exemplo, materiais de alumina, tais como bentonita, montmorilonita, filossilicatos, zeólitas e outros. Esses materiais de alumina podem possuir, por exemplo, a característica, de absorver por si mesmos pequenas quantidades de líquido e ligar cátions. Por isso, eles podem contribuir para a resistência e comportamento de intumescimento do material híbrido. Seus tamanhos de partículas podem encontrar-se de modo particularmente preferido, entre cerca de 0,1 – 8 mm, preferentemente entre cerca de 0,3 – 5 mm. Sua fração quantitativa em determinadas formas de concretização exemplares do material híbrido da invenção, pode encontrar-se entre cerca de 5% em peso e 60% em peso, em relação ao peso total do material híbrido no estado seco.

Os outros sólidos inorgânicos preferentemente acrescentados ao material híbrido de acordo com a invenção, agem principalmente também pesando sobre o produto e com isso, podem preencher uma função importante. Os materiais híbridos de acordo com a invenção, podem conter adicionalmente em quantidade subordinada outros aditivos inorgânicos ou orgânicos, sólidos eventualmente finamente moídos.

Além disso, o material híbrido pode abranger eventualmente aditivos inorgânicos hidrossolúveis e/ou dissolvidos em água, selecionados pelo menos de silicato de metal alcalino, silicato de potássio, silicato de sódio, hidróxido de metal alcalino, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido silícico, fosfato de metal alcalino, nitrato de metal alcalino, hidrogenofosfato de metal alcalino-terroso, ácido fosfórico, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, carbonato de magnésio, óxidos de ferro, sais de ferro, especialmente sais de Fe(II) e/ou ácido bórico.

As características do material híbrido de acordo com a invenção, podem ser ainda mais modificadas ou aperfeiçoadas, quando este contém adicionalmente aditivos orgânicos hidrossolúveis ou dissolvidos em água ou também aditivos insolúveis sólidos, eventualmente finamente triturados, tais como por exemplo, uréia, ácido úrico, por exemplo, fontes de nitrogênio para o desenvolvimento de CO₂ durante a polimerização e/ou como adubadoras, guanidina, por exemplo, como adubo, glicol, glicerina, polietilenoglicol, polisacarídeos, amido, derivados de amido, celulose, madeira, palha, turfa, papel reciclado, couro livre de cromo e granulado de reciclagem de madeira ou material plástico ou granulado de material plástico, materiais fibrosos ou materiais não tecidos, por exemplo, para a modificação das características físicas, dependendo da finalidade de uso desejada.

Em determinadas formas de concretização, os materiais híbridos de acordo com a invenção, podem conter microorganismos, tais como algas, bactérias, leveduras, fungos, esporos de fungos e similares, por exemplo, para providenciar elementos nutritivos. Corantes, flavorizantes também podem ser acrescentados, por exemplo, para melhorar as características sensoriais, onde for desejado. Fungicidas, pesticidas, herbicidas e similares, podem ser acrescentados, onde for desejado, por exemplo, para realizar uma introdução das substâncias ativas próxima da raiz, livre de aerossol, que seja protetora do meio ambiente, eventualmente com efeito de depósito ou com liberação lenta, eventualmente controlada.

O material híbrido após sua produção no meio aquoso, pode apresentar um teor de umidade residual a 20°C de pelo menos cerca de 0,1% em peso, em relação ao peso total do material úmido residual, preferentemente de até cerca de 60% em peso, de modo particularmente preferido, cerca de 20 até 40% em peso, especialmente cerca de 35% em peso. Esse pode ser ajustado de maneira correspondente através de secagem parcial das necessidades desejadas.

Devido a sua estrutura esponjosa, condicionada pela produção, o material híbrido de acordo com a invenção de determinadas formas de concretização exemplares para um sem-número de aplicações, apresenta

características mecânicas vantajosas. Em uma forma de concretização exemplar, o material híbrido, após secagem ao ar por uma hora do material híbrido a 40°C, pode apresentar uma dureza Shore A (segundo DIN 53505) de pelo menos cerca de 25, preferentemente cerca de 30 até 50. No estado de fabricação úmida imediatamente após a produção, teor úmido de cerca de 30-40% em peso, o material híbrido pode apresentar adicionalmente ou alternativamente uma dureza Shore A (DIN 53505) de pelo menos cerca de 15, preferentemente de cerca de 20 até 30. Além disso, o material híbrido, no estado saturado após armazenagem do material por mais de 24 horas em água totalmente dessalinizada, pode apresentar adicionalmente ou alternativamente ainda uma dureza Shore A (DIN 53505) de pelo menos cerca de 1, preferentemente cerca de 2 até 10.

O peso específico do material híbrido encontra-se, em função das partículas de sólidos utilizadas e/ou componentes polímeros, em pelo menos 1 g/cm³, preferentemente entre cerca de 1,1 e 5 g/cm³, preferentemente entre cerca de 1,2 e 2,5 g/cm³.

PROCESSO DE PRODUÇÃO

De acordo com os processos de produção convencionais descritos na WO 03/000621, os materiais minerais são previamente introduzidos como suspensão aquosa contendo carbonato de metal alcalino e/ou dióxido de carbono em escala de pH neutro ou alcalino e os monômeros etilenicamente insaturados, contendo grupos ácidos inclusive o agente de reticulação, são posteriormente introduzidos, sendo que o dióxido de carbono é libertado e se forma a espuma. Após a conclusão do desenvolvimento da espuma efetua-se a polimerização.

Alternativamente, para este fim, os materiais minerais são previamente introduzidos como suspensão aquosa junto com substâncias alcalinas em escala de pH neutro ou alcalino, para a neutralização parcial dos grupos ácidos dos monômeros e, em seguida, polimerizados.

Dessa maneira, obtiveram-se usualmente produtos neutros ou fracamente alcalinos com estrutura esponjosa estável, que no estado de pH neutro, de modo semelhante aos superabsorventes, absorvem grandes

quantidades de água. Nos dois processos convencionais, introduzem-se previamente sempre os materiais minerais e somente depois, acrescentam-se os monômeros.

Surpreendentemente, verificou-se agora, que através de uma
5 modificação da ordem de adição dos reagentes e eventualmente adicional-
mente a seleção de escalas de pH apropriadas na mistura de reação com
controle adequado da reação de polimerização, as características do materi-
al híbrido e especialmente do comportamento de intumescimento podem ser
nitidamente melhorados. Também foi verificado, que através do controle a-
10 dequado das condições de polimerização é possível desistir amplamente da
adição de carbonatos e compostos semelhantes para a produção de gás
para a suspensão do material híbrido para formar sua estrutura esponjosa.

Foi demonstrado, que uma introdução prévia dos monômeros
contendo grupos ácidos e a adição seguinte dos materiais minerais nessa
15 ordem, pode ser particularmente vantajosa para a formação de uma estru-
tura esponjosa essencialmente homogênea do material resultante. A polimeri-
zação decorre de maneira mais uniforme do que nos processos convencio-
nais e leva a produtos com um intumescimento inicial nitidamente melhor,
isto é, os materiais híbridos produzidos por esse processo intumescem muito
20 rápido após a adição de água e alcançam sua absorção máxima de água em
um momento prematuro.

A reação de polimerização de monômeros contendo grupos áci-
dos etilenicamente insaturados é tipicamente exotérmica, razão pela qual,
por exemplo, nos processos de produção de superabsorventes convencio-
25 nais, a reação é iniciada com temperaturas as mais baixas possíveis (tipica-
mente em torno de 0°C) e a seguir, o calor de reação é continuamente eva-
cuado para manter a mais baixa temperatura possível.

Em uma forma de concretização exemplar da presente invenção,
foi verificado, que através do controle adequado da reação de polimerização,
30 pode ocorrer uma evaporação pelo menos parcial do solvente, de modo que
com aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de
reação, é obtido um material híbrido esponjoso, intumescível em água, que

abrange uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma. Esse material híbrido apresenta especialmente um acentuado comportamento de intumescimento, especialmente uma absorção de água inicial nitidamente mais rápida com excelente estabilidade mecânica no estado saturado.

Além disso, foi verificado, que através da preparação dos monômeros ácidos com valores de pH abaixo de 7 e adição seguinte das partículas de sólidos inorgânicos pode ser obtida, entre outros, uma melhor ligação dos materiais minerais na matriz de polímero esponjosa, sem influenciar desvantajosamente o comportamento de intumescimento. Isso é possível por si mesmo, quando as partículas de sólidos inorgânicos, tais como, por exemplo, rochas eruptivas, apresentam um alto teor de oligoelementos ou de eletrólitos, que em processos convencionais leva tipicamente a retardamentos da polimerização e a uma outra estrutura de material, que apresentam usualmente um comportamento de intumescimento inicial lento.

Em uma forma de concretização exemplar da presente invenção, é posto à disposição um processo para a produção de um material híbrido intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma, o qual compreende os seguintes estágios:

- a) preparação de uma mistura de reação abrangendo pelo menos um componente polimerizável e pelo menos um solvente apropriado, sendo que o valor de pH da mistura de reação é menor do que 7;
- b) a seguir, mistura de partículas de sólidos inorgânicos na mistura de reação;
- c) adição de pelo menos um reticulador;
- d) partida da reação de polimerização;
- e) controle da reação de polimerização, de maneira que com aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação, seja obtido um material híbrido esponjoso, intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma.

Tal como já foi mencionado, a matriz de polímero pode ser formada de polímeros homopolímeros ou copolímeros, reticulados à base de polímeros etilenicamente insaturados, contendo grupos ácidos, por exemplo, poliacrilatos. Em uma forma de concretização exemplar preferida da presente invenção, é posto à disposição, conseqüentemente, um processo para a

5 produção de um material híbrido intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligada na mesma, o qual compreende os seguintes estágios:

- a) preparação de uma mistura de reação abrangendo pelo menos um monômero etilenicamente insaturado, contendo grupos ácidos e pelo menos um
- 10 solvente apropriado, sendo que o valor de pH da mistura de reação é inferior a 7;
- b) em seguida, mistura de partículas de sólidos inorgânicos na mistura de reação;
- 15 c) adição de pelo menos um reticulador;
- d) partida da reação de polimerização; e
- e) controle da reação de polimerização, de modo que com aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação, seja obtido um material híbrido esponjoso, intumescível em água, abrangendo uma ma-
- 20 triz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma.

Pelo menos um componente polimerizável pode ser selecionado de monômeros hidrossolúveis, etilenicamente insaturados, contendo grupos ácidos, abrangendo pelo menos um de ácido acrílico, ácido metacrílico, áci-

25 do etacrílico, ácido sórbico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido vinilsulfônico, ácido metacrilaminoalquilsulfônico, ácido vinilfosfônico ou ácido vinilbenzenofosfônico.

A fração de comonômeros na mistura de reação pode perfazer 0 até 50% em peso, em relação aos componentes polimerizáveis da mistura

30 de reação monômera. Comonômeros hidrossolúveis, etilenicamente insaturados podem ser selecionados de pelo menos um de aminas insaturadas, tais como acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamida, N-

alquilmetacrilamida, N-dialquilaminoacrilamida, N-dialquilaminometacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-vinilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-n-metilacetamida, N-vinil-n-metilacetamida, N-vinil-n-formamida; vinilpirrolidona, hidroxietilenoacrilato, 5 hidroxietilmetacrilato, éster de ácido acrílico e/qu éster de ácido metacrílico. Como monômero prefere-se particularmente o ácido acrílico, preferentemente sem a adição de comonômeros.

Além disso, polímeros hidrossolúveis em até 30% em peso, podem ser acrescentados à mistura de reação monômera, em relação à substância polimerizável da mistura de reação monômera. Como polímeros solúveis 10 podem ser utilizados homo- ou copolímeros dos monômeros ou comonômeros mencionados acima, acetato de polivinila parcialmente saponificado, álcool polivinílico, amido, derivados de amido, amido polimerizado por enxerto, celulose e derivados de celulose, tal como carboximetilcelulose, 15 hidroximetilcelulose, bem como galactomanose e seus derivados oxalquilados, bem como misturas desejadas dos mesmos. Esses polímeros hidrossolúveis são essencialmente ligados fisicamente.

Os monômeros ou comonômeros são introduzidos previamente em pelo menos um solvente apropriado. Pelo menos um solvente pode abranger, em uma forma de concretização exemplar da invenção, solventes 20 prótico-polares, tais como água, soluções aquosas, álcoois, tais como metanol, etanol; alquilaminas, tetrahidrofurano, dioxano e misturas desejadas dos mesmos, de modo especialmente preferido, no entanto, água. Além disso, esses solventes prótico-polares eventualmente também podem ser usados 25 em misturas com solventes apróticos e/ou apolares, eventualmente com adição de agentes tensoativos, emulsificantes ou outras substâncias anfifílicas, para obter uma mistura de reação a mais homogênea possível.

Em formas de concretização exemplares preferidas da invenção, o valor de pH a mistura de reação antes da adição das partículas de sólidos 30 inorgânicos, pode ser menor do que 7. De modo particularmente preferido, o valor de pH encontra-se abaixo de 6,8, preferentemente abaixo de 6,5, especialmente abaixo de pH 6 ou abaixo de pH 5, aproximadamente entre pH

0 e pH 6 ou entre pH 1 e 5.

Pelo menos um reticulador pode ser acrescentado à mistura de reação de solvente e pelo menos um componente polimerizável. Preferentemente pelo menos um reticulador é acrescentado em uma quantidade de 5 0,01 até 5% em peso, preferentemente 0,1 até 2,0% em peso, em relação à totalidade dos monômeros polimerizáveis. Como reticuladores podem ser utilizadas todas as substâncias, que contêm pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados ou pelo menos um grupo etilenicamente insaturado e pelo menos um outro grupo funcional, que é reativo em relação aos grupos 10 ácidos. Como representantes exemplares são mencionados aqui: bisacrilamida de metileno, mono-, di- e poliéster do ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico e ácido maléico de álcoois polivalentes, tais como de butanodiol, hexanodiol, polietilenoglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina e poliglicerina, bem como dos homólogos oxalquilados resultantes destes, 15 por exemplo, diacrilato de butanodiol, além disso, também os ésteres desses ácidos com álcool alílico e seus homólogos oxalquilados. Além disso, são mencionados, por exemplo: N-dialilacrilamida, dialilftalato, trialilcitrato, citrato de éter trimonoalil-polietilenoglicólico, alilacrilamida, trialilcitrato, trimonoalila, citrato de éter polietilenoglicólico, bem como éter alílico de di- e polióis e 20 seus oxetilados. Representantes do gênero mencionado por último são éteres polialílicos de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol e seus oxetilados, bem como também tetraaliloxietano e éter poliglicidilalílico, tal como éter etilenoglicoldiglicidílico e éter glicerinoglicidílico. Além disso, prestam-se, por exemplo, também diaminas e seus sais com pelo menos dois substituintes 25 etilenicamente insaturados, tais como por exemplo, di- e trialilamina e cloreto de tetraalilamônio. Em formas de concretização exemplares da invenção, podem ser utilizados, eventualmente, pelo menos dois diferentes reticuladores, sendo que estes se diferenciam preferentemente, em sua estabilidade à hidrólise, ou pelo menos três reticuladores. Reticuladores preferidos no caso 30 de pelo menos dois reticuladores são, por exemplo, diacrilato de butanodiol e metilenobisacrilamida.

As partículas de sólidos inorgânicos podem ser acrescentados

antes, após ou junto com ao menos um reticulador. De modo particularmente preferido, as partículas de sólidos inorgânicos são colocadas na mistura de reação, a qual já contém ao menos um componente polimerizável. Mediante preparação do(s) componente(s) polimerizável(eis), especialmente de monômero etilenicamente insaturados, contendo grupos ácidos e especialmente com valores de pH ácidos e depois, adição seguinte das partículas de sólidos inorgânicos, podem ser obtidos materiais híbridos com comportamento de intumescimento inicial particularmente acentuado, isto é, por exemplo, rápido intumescimento imediatamente após o contato com água. As partículas de sólidos inorgânicos podem compreender, por exemplo, substâncias minerais moídas, escórias ou pós de pedra, que abrangem pelo menos um material selecionado de areia de quartzo, alumina, xisto, rochas sedimentares, rochas de meteoritos, rochas eruptivas, tais como por exemplo, pós de pedra vulcânica, grauvaque, gneisse, trasse, basalto, diábase, dolomita, magnesita, bentonita, ácido silício pirógeno e feldspato. Essas partículas de sólidos também podem ser selecionados de adubos do grupo de adubos K, N, P convencionais, que eventualmente são acrescentadas adicionalmente às substâncias minerais mencionadas acima na mistura de reação.

A quantidade de partículas de sólidos inorgânicos pode ser correspondentemente selecionada e ajustada dependendo da necessidade e finalidade de utilização desejada, sendo que as quantidades usuais e proporções quantitativas são mencionadas acima. Preferem-se materiais híbridos com alto teor de sólidos, preferentemente com teores de sólidos inorgânicos de mais de 60% em peso, em relação ao material híbrido seco. O teor de rochas eruptivas, por exemplo, rocha vulcânica, encontra-se nesse caso, preferentemente abaixo de 35% em peso, em relação ao material híbrido seco, especialmente abaixo de 30% em peso, de modo particularmente preferido, abaixo de 25% em peso. De modo particularmente preferido, as partículas de sólidos inorgânicos não contêm substâncias minerais ou sais que desenvolvem dióxido de carbono na presença de ácido.

Através do uso de partículas de sólidos básicos em quantidade apropriada, o componente ao menos um componente polimerizável pode ser

pelo menos parcialmente hidrolisado e desse modo, o valor de pH, o decurso da polimerização e por fim, a estrutura do produto, podem ser modificados de maneira apropriada. Preferentemente, são neutralizados aproximadamente no máximo 80% em mol, por exemplo, cerca de 60 até 80% em mol e em formas de concretização exemplares, no máximo 40%, em mol, dos grupos ácidos dos monômeros. Alternativamente ou adicionalmente à utilização de partículas de sólidos básicos, pode ser efetuada eventualmente uma neutralização parcial ou um ajuste do valor de pH através da adição de pelo menos uma substância básica, por exemplo, um hidróxido de metal alcalino-terroso e/ou alcalino, cal, alquilaminas, hidróxido de amônio e outros, como também os compostos mencionados acima.

Através de medidas de homogeneização apropriadas, por exemplo, agitação, as partículas de sólidos na mistura de reação são essencialmente divididas de maneira uniforme, sendo que a agitação é prosseguida preferentemente também durante a polimerização.

Para iniciar a polimerização radical, podem ser utilizados sistemas redox convencionais, por exemplo, compostos peroxo ou azo, tais como peroxomonossulfato de potássio, peroxodissulfato de potássio, terc.-butilhidroperóxido, dicloridrato de 2,2'-azo-bis(2-metilenopropionamida) ou peróxido de hidrogênio, eventualmente junto com um ou mais agentes de redução, tais como sulfito de potássio, dissulfito de potássio, formamidinodissulfato de potássio e ácido ascórbico. Nesse caso, de preferência, o agente de oxidação é introduzido previamente. Em formas de concretização exemplares particularmente preferidos da polímeros, a iniciação também pode ser efetuada por fotocatalise em combinação com estabilizadores apropriados.

Para promover a formação de uma estrutura esponjosa porosa do material híbrido, a reação de polimerização em formas de concretização exemplares da invenção, pode ser controlada de modo tal, que o material híbrido se forma com aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação. Preferentemente, o calor de reação é especialmente controlado por medidas apropriadas.

Em formas de concretização exemplares da invenção, o calor de

reação da reação de polimerização exotérmica pode ser controlada de maneira tal, que cerca de 0,1 até 30% em peso, preferentemente cerca de 2 até 15% em peso, de pelo menos um solvente, evaporam. O solvente a ser evaporado, nesse caso, vai espumar o material híbrido como gás de espumação com aumento de volume, de modo que é possível desistir tipicamente da adição de agentes de espumação, tais como substâncias desprendedoras de gás, sobretudo, que também na polimerização de determinados monômeros podem ser libertados gases eventualmente dissociados, tal como dióxido de carbono. Desde que seja desejado, no entanto, adicionalmente também pode ser acrescentado pelo menos um formador de gás, por exemplo, sais de carbonato e/ou uréia, para realizar ou apoiar por esse meio, pelo menos, parcialmente o aumento de volume. Em formas de concretização exemplares particularmente preferidas da invenção, não se acrescenta à solução de reação ou ao material híbrido nenhum sal de carbonato e/o nenhuma substância mineral ou geralmente, nenhuma substância, especialmente nenhuma substância inorgânica, a qual liberta dióxido de carbono na presença de ácidos. Caso para apoiar a formação de espuma do material híbrido, além do desprendimento de vapor de água, deva ser libertado dióxido de carbono, utilizam-se para esse fim preferentemente compostos orgânicos, tal como por exemplo, uréia ou similares, que além do desprendimento de dióxido de carbono representam uma fonte de nitrogênio vantajosa.

Em outras formas de concretização exemplares da invenção, o calor de reação pode ser controlado alternativamente ou adicionalmente também através da proporção quantitativa aos mesmos um componente polimerizável para o pelo menos um solvente apropriado ou através do volume do solvente. Preferencialmente, a proporção quantitativa do pelo menos um componente polimerizável para o pelo menos um solvente apropriado encontra-se entre cerca de 1:1 até 1:5. Alternativamente ou adicionalmente, o calor de reação também pode ser controlado pelo resfriamento da mistura de reação.

Em formas de concretização exemplares da invenção, pode ocorrer, através do controle da reação de polimerização, um aumento de vo-

lume relativamente em relação ao volume da mistura de reação antes do início da reação de polimerização de pelo menos 10%, preferentemente de pelo menos 20%, especialmente de pelo menos 50% e de modo particularmente preferido, de pelo menos 100%.

- 5 Preferencialmente, a temperatura de reação média da reação de polimerização é mantida entre cerca de 50°C e 130°C, preferentemente cerca de 60 até 110°C, especialmente cerca de 70 até 100°C. A temperatura de partida da mistura de reação pode ser ajustada entre cerca de 4°C e cerca de 40°C, preferentemente cerca de 15°C até cerca de 30°C, por exemplo, 10 cerca da temperatura ambiente, isto é, a cerca de 20 até 22°C.

- Em determinadas formas de concretização exemplares da invenção, por exemplo, no estágio b), podem ser misturadas adicionalmente partículas de sólidos orgânicos, tal como listado acima, pelo que essas também são ligadas à matriz de polímero. Exemplos preferidos para esse fim, 15 podem abranger pelo menos uma substância orgânica do grupo dos micro-organismos, bactérias, fungos, algas, leveduras, fungicidas, pesticidas, herbicidas, celulose, amido, derivados de amidos, materiais plásticos ou polisacarídeos; madeira, palha, turfa, papel reciclado, couro livre de cromo e granulado reciclado, granulado de material plástico, materiais fibrosos ou 20 materiais não-tecidos.

- Além disso, pode ser acrescentado pelo menos um aditivo hidrossolúvel, intumescível em água e/ou dissolvido em água à mistura de reação, tal como esses são listados acima. Exemplos preferidos para este fim, abrangem pelo menos um de silicato de metal alcalino, silicato de potássio, 25 silicato de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou uréia.

- Ao contrário de processos convencionais, no processo descrito aqui, usualmente não é necessário um tratamento posterior, tal como por exemplo, uma reticulação posterior, neutralização e similares, isto é, de acordo com o processo aqui descrito, o material híbrido pode ser obtido em 30 uma forma, que é diretamente apropriada para as finalidades de aplicação aqui descritas.

O material híbrido de acordo com a presente invenção, pode ser

obtido pela escolha apropriada dos componentes e/ou pelo controle apropriado do processo, essencialmente livre de resíduos de monômeros, o que nem sempre precisa ser o caso. Especialmente no caso de aplicações no setor agrícola, no entanto, é vantajoso, que o baixo teor de monômeros residuais eventualmente ainda remanescente no produto após a polimerização, exclui todo risco de vida natural. De acordo com processos convencionais na faixa dos superabsorventes, os polímeros, após a preparação, podem ser submetidos a uma secagem intensiva, para remover resíduos de monômeros. Nesse caso, as temperaturas de secagem encontram-se tipicamente bem acima da temperatura de ebulição do ácido acrílico (ponto de ebulição: 142°C), em geral, acima de 170°C. Obrigatoriamente, com essas condições, também há o perigo de uma decomposição inicial do produto.

De acordo com uma determinada forma de concretização exemplar da invenção, conseqüentemente, para diminuir ou remover o teor de monômeros residuais no material híbrido, pode ser utilizado um processo de purificação. Depois disso, o material híbrido pode ser pós-tratado termicamente ou quimicamente, por exemplo, mediante aquecimento do material híbrido no forno de ar circulante ou, de modo especialmente preferido, com vapor quente a temperaturas de cerca de 100 até cerca de 150°C, eventualmente sob pressão. Isso pode ser efetuado, por exemplo, pelo fato, de que produtos com ácido acrílico monômero residual ou outros materiais nocivos são colocados em uma panela de pressão com isolamento térmico com admissão de vapor de água inferior e válvula de superpressurização superior e em seguida, submetidos a um tratamento com vapor de água. A temperatura do vapor de água pode ser vantajosamente ajustada entre 100 e 150°C, especialmente entre 100 e 120°C, sob pressão, correspondentemente mais baixa.

Surpreendentemente, foi verificado, que esse tratamento com vapor de água já após pouco tempo, provocou uma nítida diminuição da fração de ácido acrílico ou do monômero. Considera-se como sendo particularmente vantajoso, que também os policarboxilatos de amônio puderam ser tratados com vapor de água sem perigo de uma decomposição. Quando o

tratamento é adicionalmente realizado sob pressão, pode estar simultaneamente combinada, com este, uma redução do teor de água no material híbrido, de modo que dessa maneira, pode ser efetuada também pelo menos uma secagem parcial. Adicionalmente, antes, durante ou no final do processo de vaporização, há a possibilidade, pela adição de, por exemplo, gás de dióxido de nitrogênio ou amoníaco ao vapor de água ou separadamente deste, de obter ou de acelerar a remoção de quantidades mínimas residuais de ácido acrílico ou de outros monômeros ou comonômeros ainda remanescentes.

10 Com esse pós-tratamento ou com esse processo de purificação, todos os produtos contendo policarboxila com uma fração de ácido acrílico, isto é, também todo tipo de superabsorventes, especialmente também os materiais híbridos tal como descrito nessa invenção, preferentemente sem secagem total podem ser reduzidos de maneira vantajosa em seu teor de
15 monômero residual a um nível, que exclui ou pelo menos minimiza o perigo de vida natural.

Os estágios de pós-tratamento descritos, podem ser aplicados no material híbrido, além disso, alternativamente ou adicionalmente também para a pós-reticulação, para a hidrólise parcial e/ou simplesmente para a
20 secagem ou para o ajuste de um teor de umidade residual definido do material híbrido. Teores de umidade residual apropriados são definidos mais acima. Preferentemente, o material híbrido não é integralmente secado após sua produção.

Conseqüentemente, um ótimo objeto da presente invenção, é
25 também um processo para a remoção de ácido acrílico residual de produtos de polímeros em forma de partícula, contendo policarboxilato e misturas contendo esses produtos de polímeros, através de tratamento com vapor de água a uma temperatura de cerca de 100° até 160°C, eventualmente submetidos à pressão. Preferencialmente, o tratamento com vapor de água a uma
30 temperatura de cerca de 100 até 150°C, especialmente a cerca de 20 até 140°C, é efetuada eventualmente insignificamente sob pressão. Opcionalmente, podem ser misturados amoníaco ou dióxido de nitrogênio adicio-

nalmente ao vapor de água, preferentemente em pequenas quantidades, por exemplo, cerca de 0,1 até 10% em volume, por exemplo, 0,1 até 5% em volume, em relação ao volume de vapor.

Além disso, verificou-se surpreendentemente, que com vapor de
5 água não apenas poliacrilatos ou produtos contendo poliacrilato são libertados de quantidades de monômeros residuais, tal como ácido acrílico, mas do mesmo modo, particularmente em ligações de cadeia do tipo do éster, a capacidade de absorção de água é outra vez nitidamente aumentada. Disto se conclui, sem querer determinar uma certa teoria, que eventualmente algu-
10 mas pontes de cadeia são dissolvidas e que dessa maneira, através dos prolongamentos de cadeia que se realizam por este meio entre dois pontos de reticulação, há a realização desse efeito. Desse modo, eventualmente, por exemplo, através da utilização de pelo menos dois tipos de reticuladores com diferente estabilidade à hidrólise ou vários, uma capacidade de absor-
15 ção de água dada pode ser outra vez desvantajosamente aumentada através do tratamento com vapor de água ou aquecimento do produto úmido.

Um outro objeto opcional da presente invenção, portanto, é um processo para aumentar a capacidade de absorção de água de produtos de polímeros contendo policarboxilato e suas misturas, através de tratamento
20 com vapor de água, tal como descrito acima ou através de alto aquecimento temporário (cerca de 10 segundos até 1 hora) (temperatura de pelo menos 140°C, preferentemente pelo menos 150°C) após a polimerização no estado úmido.

Por esse processo, todos os produtos em forma de partícula,
25 contendo policarboxilato, inclusive seus sais de amônio, isto é, superabsorventes, bem como também o material híbrido, com uma fração residual de ácido acrílico, sem secagem intensiva em relação ao seu teor de monômero residual, são diminuídos para um nível, para que não haja mais um risco e odor incômodo. Além disso, a capacidade de absorção de água do polímero
30 pode ser ainda mais aumentada. Nesse caso, é desejado um produto anidro, contendo carboxilato, eventualmente pode seguir-se uma secagem protetora, aberta, livre de emissão.

Visto que os produtos após a produção, são obtidos, via de regra, na forma de blocos ou pedaços maiores, pode ser prevista usualmente uma trituração antes da próxima utilização, sendo apropriados processos de trituração convencionais para materiais híbridos esponjosos, eventualmente elásticos. O primeiro estágio, na maioria das vezes, é um corte, de modo que se formam discos, esteiras ou blocos menores. Permanecendo-se na forma de esteira, obtêm-se as mais variadas formas através de outro corte ou punção. Desse modo, por exemplo, podem ser produzidas varetas de quatro cantos, que fornecem às raízes das plantas posteriormente o consumo de mineral ou adubo necessário para o crescimento, quando são introduzidos em sua região de alimentação. Mas também pode ser utilizada uma máquina para cortar palha, com a qual é diretamente possível a produção de torrões semelhantes à terra do tamanho de partícula eventualmente ajustável. Na aparência e qualidade, esses podem ser particularmente bem ajustados ao humo. No estado recentemente produzido, ainda pode estar presente uma certa pegajosidade, que pode ser utilizada para misturar outros sólidos e produzir as mais variadas formas e estruturas por simples compressão dos torrões.

Preferencialmente, são utilizados processos de trituração, cuja entrada de energia é a menor possível, por exemplo, aparelhos de corte/ruptura (Shredder) com estrutura mono- ou poliondulada ou similares. A entrada de energia na trituração, nesse caso, é selecionada de maneira apropriada e preferentemente não importa em mais do que 100 W/kg, em particular, não mais do que 30W/kg.

Os materiais híbridos, por exemplo, na forma de granulado ou torrão, são excelentemente apropriados para a utilização como agentes auxiliares do solo em diversas áreas de aplicação. Como agentes auxiliares do solo em quantidade apropriada na terra, areia, humo, turfa e similares ou misturados de modo semelhante, promovem através de seu poder de absorção de água e poder de acumulação, a germinação, o crescimento e o cultivo de plantas e conseqüentemente, também, ao serem misturados em terras desfavoráveis com más condições de intempéries, podem fornecer bons re-

sultados de plantas. Além do mais, eles permitem adicionalmente uma limitação dos intervalos de irrigação e por isso, são particularmente úteis em regiões de cultivo pobres em chuva. Uma aplicação particularmente preferida dos produtos de acordo com a invenção, para a acumulação de água, está na mistura em solos em regiões áridas.

É possível, utilizar os materiais híbridos de acordo com a invenção, também sozinhos para o cultivo de plantas. Uma forma de concretização particular para este fim, é a introdução dos produtos em recipientes de plantas, que estão ligados com um reservatório de água, por exemplo, por meio de capilares, por meio dos quais as esponjas do produto buscam a água que lhes é tirada pelas raízes das plantas.

Os torrões dos produtos de acordo com a invenção, com seus poros e bolsas, são destacadamente apropriados como veículo para os mais diversos sólidos. Das inúmeras possibilidades de combinação deve ser mencionada, aqui, a mistura seguinte com rícino triturado. Rícino triturado é obtido na obtenção do óleo de rícino e é incluído nos adubos sólidos. Em formas de concretização alternativas, ao invés de rícino triturado, também pode ser utilizada colza triturada, um produto residual da produção de óleo de colza. Naturalmente, também são utilizáveis misturas desses e de outros resíduos da obtenção de óleo.

A utilização dos materiais híbridos como absorventes de estrume líquido ou materiais de dispersão na criação animal também pode ser desejada. É possível, também, uma combinação de um produto livre de adubo com farinha de madeira ou aparas de madeira, que, em seguida, secado, pode ser utilizado como "dispersão animal" para a manutenção animal, especialmente de animais de ferradura. É interessante, também, dotar os torrões posteriormente com partículas de polímeros sintéticos, de grãos finíssimos, que muitas vezes libertam pó, cuja utilização em forma pura é normalmente problemática. Devido ao efeito adesivo dos torrões frescos do produto de acordo com a invenção, os tecidos ou não-tecidos também podem ser dotados livres de escoamento e utilizá-los por toda parte, onde são procurados produtos absorventes de água ligados e/ou fixados. Nestes in-

cluem-se verdejamentos de encostas, suplementos para o transporte de mercadorias e revestimentos interiores.

Caso esses tecidos e não-tecidos contendo torrões são adicionalmente dotados de materiais naturais e sintéticos flutuáveis, esses poderão ser utilizados em campos úmidos, tal como no cultivo de plantas, cultivo de arroz ou também para o combate de insetos com a dotação correspondente.

Aplicações preferidas do material híbrido podem encontrar-se, além disso, no setor da higiene, no setor cosmético ou de bem-estar, sendo que, por exemplo, o material híbrido pode ser utilizado como componente de embalagens Fango, banhos Moor ou de lama ou para embalagens minerais, como máscaras para o rosto ou corpo contendo material mineral.

Com base em seu alto peso específico e sua capacidade de absorver água e intumescer, o material híbrido pode ser utilizado, além disso, em aplicações de vedação, por exemplo, como aditivo em sistemas para a vedação de furos de sondagem, por exemplo, perfurações de poços, como componente em sacos de areia para o reparo ou aumento de represas, como agente protetor de cabos, para evitar a penetração destruidora da água marinha nos cabos ou também como massa de enchimento de mangueiras elásticas, para poder realizar vedações eficazes contra lençóis freáticos e água de chuva em rupturas de muros, que são necessárias para assentamentos de tubos e cabos.

Disto é evidente, que os produtos de acordo com a invenção, com base em sua extraordinária característica e estrutura de bolsa são simultaneamente portadores de sinergia e veículo para os mais diferentes produtos sólidos e líquidos. Portanto, eles podem ser utilizados não apenas como acumuladores de água e fonte de elementos nutritivos, mas sim, também como material de depósito para a introdução protetora do meio ambiente de fungicidas, herbicidas, pesticidas e outros.

A seguir, a invenção é descrita pelos seguintes exemplos, os quais não são imaginados como sendo restritivos.

Exemplo 1

Em um béquer foram introduzidos previamente à temperatura ambiente 180 g de água totalmente dessalinizada com 150 g de ácido acrílico. Depois, foram acrescentados, sob agitação, 7 g de uréia e dissolvidos. O valor de pH importou em cerca de 1,6. A seguir, foram acrescentados 0,02 g de Wako V50 como reticulador e 0,4 g de diacrilato de butanodiol. Em seguida, foram acrescentados 460 g de sólidos inorgânicos (mistura de rocha vulcânica 200 g (Eifengold' da Fa. Lavaunion, Alemanha, tamanho médio dos grãos < 0,2 mm), bentonita 60 g (Agromont CA, da S&B Minerals, tamanho médio dos grãos < 0,065 mm) e 200 g de areia (da Quarzwerke Baums, L60, tamanho médio dos grãos < 0,2 mm) com agitação e a suspensão foi homogeneizada. Mediante adição de 75 g de KOH, o ácido acrílico foi parcialmente neutralizado. Em seguida, a reação de polimerização foi iniciada mediante adição de 0,15 g de dissulfito de potássio, 0,9 g de peroxodissulfato de sódio e 0,45 g de ácido ascórbico (dissolvido em água). No decorrer da reação de polimerização exotérmica, o vapor de água e gás de dióxido de carbono foram libertados. Com aumento do volume para o dobro do volume inicial da mistura de reação, formou-se um produto esponjoso, elástico, de poros fechados a uma temperatura de reação média de 105°C. Cerca de 4% da água utilizada evaporou. Em seguida, o produto foi triturado por meio de uma ferramenta de corte de rotação lenta. O material híbrido resultante apresentou uma capacidade de intumescimento máxima (24 horas de água totalmente dessalinizada) de quase 30 vezes seu peso próprio e uma dureza Shore de cerca de 15 no estado de fabricação úmido (teor de água, cerca de 35% em peso). A figura 1a mostra a estrutura esponjosa do material seco obtido desse modo, onde um alfinete serve como comparação de tamanho. A figura 1B mostra o mesmo material no estado intumescido, saturado com água.

Exemplo 2

Com a utilização dos mesmos materiais tal como descrito no exemplo 1, foi efetuada uma outra preparação de polimerização, no entanto, com a utilização de 260 g de água totalmente dessalinizada. O valor de pH importou em cerca de 1,6. No decorrer da reação de polimerização exotér-

mica, foi libertado vapor de água (evaporaram de 2% de água) e gás de dióxido de carbono a uma temperatura de reação média de 80°C, com o que o volume da preparação aumentou em aproximadamente 50%. O produto esponjoso, elástico, de poros fechados resultante, foi cuidadosamente triturado por meio de uma ferramenta de corte de rotação lenta. O material híbrido resultante apresentou uma capacidade de intumescimento máxima (24 horas de água totalmente dessalinizada) de aproximadamente 30 vezes seu peso próprio e uma dureza Shore de cerca de 20 no estado de fabricação úmido (teor de água cerca de 35% em peso).

10 Exemplo 3

Uma preparação de polimerização tal como descrita no exemplo 1 foi efetuada com a utilização dos mesmos materiais e das quantidades ali indicadas. Durante a reação de polimerização exotérmica o recipiente de reação foi resfriado no banho-maria, de modo que a temperatura de reação média foi mantida em aproximadamente 65°C. A expansão de volume importou em cerca de 15%. O produto foi triturado tal como descrito no exemplo 1. O material híbrido resultante apresentou uma capacidade de intumescimento máxima (24 horas de água totalmente dessalinizada) de cerca de 25 vezes seu peso próprio e uma dureza Shore de cerca de 28 no estado de fabricação úmido (teor de água de cerca de 35% em peso).

20 Exemplo 4 (exemplo comparativo)

100,0 g de água, 560 g de solução de hidróxido de potássio (50%) foram misturados com 100,0 g de ácido acrílico e 40,0 g de solução de diacrilato de butanodiol aquoso (0,8% em peso), 40,0 g de bentonita e 140,0 g de areia de quartzo, bem como 120 g de rocha vulcânica (Eifellava – estrutura granular de poros abertos) em forma moída pulverizada com valor de pH básico, bem misturados e a polimerização foi iniciada mediante adição de 20,0 ml de uma solução de peroxodissulfato de sódio a 1,0% em peso, 10 ml de uma solução de ácido ascórbico a 0,2% em peso e 10 ml de uma solução de dissulfito de potássio a 1,25% em peso. Depois de aproximadamente 1 minuto, no qual ainda foi bem misturado, o início da polimerização pôde ser verificado com base na quantidade de calor com a formação de microbo-

lhas na superfície. Depois de aproximadamente 3 minutos, a mistura tornou-se tão viscosa, que não era mais possível um afundamento dos sólidos e ajustou-se a agitação. O polímero sofreu, agora, devido à evacuação de dióxido de carbono nos próximos minutos, um aumento de volume. O polímero

5 foi retirado sem dificuldades do recipiente e foi triturado por meio de um moino de corte e secado por meio de secagem de ar circulante. A figura 2 mostra o comportamento de intumescimento do material de acordo com o exemplo 4 (curva inferior) em relação ao material híbrido de acordo com o exemplo 1 (curva superior) no contato do material híbrido com água totalmente

10 dessalinizada. Nesse caso, as amostras utilizadas foram retiradas da água respectivamente após determinados espaços de tempo, gotejados em uma peneira e pesados. Nitidamente, pode ser observado, que no início o material de acordo com o exemplo 1 absorve a água consideravelmente mais rápido e já depois de aproximadamente 2 horas, absorveu mais do que 20 vezes

15 seu peso próprio de água.

Exemplo 5

Este exemplo mostra uma comparação do desenvolvimento da biomassa de grama no substrato, o qual contém 1% em peso, do material híbrido do exemplo 1 de areia pura como substrato. Em vasos de plantas

20 com 8 cm de diâmetro foi enchido ou apenas areia fina da Fa. Haver & Boecher da designação L 60, ou areia fina misturada com 1% em peso, do material híbrido do exemplo 1 e em seguida, foi semeada em cada caso uma mistura de semente de grama RSM 3.1 (50% de *Lolium perenne*, 50% de *Poa pratensis*). Para a reprodutibilidade, trabalhou-se com a repetição quádrupla.

25 Condições: 25°C constante, 10 kLux com uma duração de iluminação de 12 horas. Admissão de água: 3 mm/dia, 3 ritmos diários, correspondendo a 57 ml a cada 3 dias 1,5 mm/dia, 6 ritmos diários, correspondendo a 57 ml a cada 6 dias

Variantes: variante 0-3/57 I-IV = areia pura, 57 ml de H₂ a cada 3 dias

30 variante 1-3/57 I-IV = 1% de material do exemplo 1, 57 ml de H₂O a cada 3 dias.

Variante 0-6/57 I-IV = areia pura, 57 ml de H₂O a cada 6 dias

Variante 1-6/57 I-IV = 1% de material do exemplo 1, 57 ml de H₂O / 6 dias.

Já pouco após a emergência da grama, foi observado, que a grama, ao ser adicionado o material híbrido intumescível em água, se desenvolveu nitidamente mais forte do que sem. Isso foi observado em todas as 4 repetições da mesma maneira. A figura 3 mostra as diferentes alturas de crescimento da comparação da variante 0-3 sem material híbrido (os quatro vasos à esquerda) com variante 1-3 com material híbrido (quatro vasos à direita), isto é, com uma irrigação de 57 ml a cada três dias, sendo que a figura 3B representa um aumento do recorte da fotografia da figura 3A. A figura 4 mostra as diferentes alturas de crescimento da comparação da variante 0-6 sem material híbrido (quatro vasos à esquerda) com a variante 1-6 com material híbrido (quatro vasos à direita), isto é, com uma irrigação de 57 ml a cada seis dias, sendo que a figura 4B representa um aumento do corte da fotografia 4A.

Em três momentos mediram-se as alturas de crescimento da grama. Em todos os momentos, a altura da grama com 1% de material híbrido intumescível em água do exemplo 1 encontrava-se nitidamente acima daquela da variante não tratada e, na verdade, com respectivamente cerca de 18 até 27%. As diferenças eram assinaladas tanto com 1,5 mm/dia de adição de água, com também com 3 mm/dia. Os resultados mostram, que o crescimento das plantas pode ser aumentado em mais de 20%, o rendimento da massa seca da grama aumenta e a eficiência da água com uma combinação de admissão reduzida de água e da adição de um moderno material híbrido intumescível em água do exemplo 1 pode ser nitidamente aumentado.

Exemplo 6

O granulado de acordo com o exemplo 4 foi misturado homogeneamente com 0,1% em peso, do fungicida Parmetol® DF12 e embebido ao máximo com água. O granulado úmido foi armazenado por 12 meses aberto ao ar à temperatura ambiente e mantido ulteriormente úmido. Não se realizou nenhuma colonização com microorganismos.

A presente invenção é detalhadamente definida a seguir, com

base nas reivindicações anexas, as quais fundamentalmente não devem ser entendidas como sendo restritivas.

REIVINDICAÇÕES

1. Material híbrido intumescível em água abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma, sendo que o material híbrido apresenta um comportamento
5 de intumescimento dependente de tempo, o qual corresponde a uma absorção de água de pelo menos 7,5 vezes o peso próprio do material híbrido dentro de uma hora.

2. Material híbrido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a absorção de água corresponde pelo menos a 10 vezes, preferentemente 12,5 vezes, preferentemente pelo menos a 15 vezes o
10 peso próprio do material híbrido dentro da primeira hora.

3. Material híbrido de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as partículas de sólidos inorgânicos abrangem substâncias minerais moídas, que compreendem pelo menos um material
15 selecionado de areia de quartzo, alumina, xisto, rochas sedimentares, rochas de meteoritos, rochas eruptivas, grauvaque, gnaiss, tensa de trass, basalto, diabase, dolomita, magnesita, bentonita, ácido silício pirógeno e feldspato.

4. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a matriz de polímero abrange pelo
20 menos um homopolímero e/ou copolímero de componentes etilenicamente insaturados, especialmente do ácido acrílico ou de derivados de ácido acrílico.

5. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que este contém pelo menos um aditivo
25 hidrossolúvel, intumescível em água e/ou dissolvido em água, selecionado de pelo menos um de silicato de metal alcalino, silicato de potássio, silicato de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido silícico, fosfato de metal alcalino, nitrato de metal alcalino, hidrogenofosfato de metal alcalino-
30 terroso, ácido fosfórico, ácido bórico, corantes, flavorizantes, adubos, uréia, ácido úrico, guanidina, glicol, glicerina, polietilenoglicol e amido.

6. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações pre-

cedentes, caracterizado pelo fato de que este abrange pelo menos um aditivo orgânico do grupo dos microorganismos, bactérias, fungos, algas, leveduras, fungicidas, pesticidas, herbicidas, celulose, derivados de amidos, materiais plásticos ou polissacarídeos; madeira, palha, turfa, papel reciclado, couro livre de cromo e granulado reciclado, granulado de material plástico, materiais fibrosos ou materiais não-tecidos.

7. Processo para a produção de um material híbrido intumescível em água de acordo com uma das reivindicações precedentes, abrangendo os seguintes estágios:

- 10 a) preparação de uma mistura de reação abrangendo pelo menos um componente polimerizável e pelo menos um solvente apropriado, sendo que o valor de pH da mistura de reação é menor do que 7;
- b) a seguir, mistura de partículas de sólidos inorgânicos na mistura de reação;
- 15 c) adição de pelo menos um reticulador;
- d) partida da reação de polimerização;
- e) controle da reação de polimerização, de maneira que com aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação, seja obtido um material híbrido esponjoso, intumescível em água, abrangendo uma
- 20 matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que no estágio b) são misturados adicionalmente partículas de sólidos orgânicos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o controle da reação de polimerização abrange o controle do calor de reação.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o calor de reação da reação de polimerização exotérmica é controlado de maneira tal, que de cerca de 0,1 até 30% em peso, preferentemente de cerca de 2 até 15% em peso, de pelo menos um solvente, preferentemente água, evaporam.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracteri-

zado pelo fato de que o calor de reação é controlado pela proporção quantitativa o ao menos um componente polimerizável para ao menos um solvente apropriado ou o volume do solvente, preferentemente água.

5 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a proporção quantitativa ao menos um componente polimerizável para ao menos um solvente apropriado, preferentemente água, encontra-se entre cerca de 1:1 até 1:5.

10 13. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 até 12, caracterizado pelo fato de que o calor de reação é controlado pelo resfriamento da mistura de reação.

15 14. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 13, caracterizado pelo fato de que através do controle da reação de polimerização, é causado um aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação antes do início da reação de polimerização de pelo menos 10%, preferentemente de pelo menos 20%, especialmente de pelo menos 50% e de modo particularmente preferido, de pelo menos 100%.

20 15. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 14, caracterizado pelo fato de que o aumento de volume é causado pelo menos parcialmente por uma quantidade apropriada de pelo menos uma substância que liberta gás na mistura de reação, preferentemente uréia.

25 16. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 15, caracterizado pelo fato de que a temperatura de reação média da reação de polimerização é mantida entre cerca de 50°C e 130°C, preferentemente de cerca de 60 até 110°C, especialmente de cerca de 70 até 100°C e a temperatura de partida da mistura de reação encontra-se entre cerca de 4°C e cerca de 40°C, preferentemente aproximadamente à temperatura ambiente.

17. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 16, caracterizado pelo fato de que ao menos um solvente abrange solventes prótico-polares, especialmente água.

30 18. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 17, caracterizado pelo fato de que o valor de pH da mistura de reação antes da adição das partículas de sólidos inorgânicos encontra-se abaixo de pH 6,5 e

preferentemente entre pH 1 e pH 6.

19. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 18, caracterizado pelo fato de que ao menos um componente polimerizável é selecionado de monômeros hidrossolúveis, etilenicamente insaturados, con-
5 tendo grupos ácidos, abrangendo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido eta-
crílico, ácido sórbico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido
vinilsulfônico, ácido metacrilaminoalquilsulfônico, ácido vinilfosfônico ou áci-
do vinilbenzenofosfônico.

20. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 19,
10 caracterizado pelo fato de que a mistura de reação abrange, além disso, pe-
lo menos um comonômero hidrossolúvel, etilenicamente insaturado, selecio-
nado de aminas insaturadas, tais como acrilamida, metacrilamida, N-
alquilacrilamida, N-alquilmecacrilamida, N-dialquilaminoacrilamida, N-
dialquilaminometacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-
15 vinilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-n-metacrilacetamida,
N-vinil-n-metilacetamida, N-vinil-n-formamida; vinilpirrolidona, acrilato de hi-
droxietileno, metacrilato de hidroxietila, éster de ácido acrílico e/ou éster de
ácido metacrílico.

21. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 20,
20 caracterizado pelo fato de que ao menos um reticulador é selecionado de
compostos que contêm pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados
ou pelo menos um grupo etilenicamente insaturado e pelo menos um outro
grupo funcional, que pode reagir com grupos ácidos.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado
25 pelo fato de que ao menos um reticulador é selecionado de metilenobissacri-
lamida, mono-, di- e poliésteres do ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido
itacônico, ácido maléico, ésteres desses ácidos com álcool alílico ou seus
homólogos oxalquilados, álcoois polivalentes, butanodiol, hexanodiol, polieti-
lenoglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina, poliglicerina, homólogos
30 oxalquilados desses álcoois polivalentes, monoésteres dihidroxialquílicos,
diacrilato de butanodiol; alilacrilamida, triailcitrato, trimonoalila, citrato de
éter polietilenoglicólico, N-dialilacrilamida, dialilftalato, triailcitrato, citrato de

éter trimonoalil-polietilenoglicólico, éter alílico de di- e polióis ou seus oxetilados; éter polialílico de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol ou seus oxetilados; tetraaliloxietano, éter poliglicidilalílico, éter etilenoglicoldiglicidílico, éter glicerinoglicidílico; diaminas ou seus sais com pelo menos dois substituintes etilenicamente insaturados; di- ou trialilamina ou cloreto de tetraalilamônio.

23. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 22, caracterizado pelo fato de que a polimerização é controlada por meio de um sistema redox ou por fotocatalise na presença de sensibilizadores apropriados ou combinações dos mesmos.

24. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 23, caracterizado pelo fato de que o material híbrido, para remover resíduos de monômeros, para a pós-reticulação, para a hidrólise parcial e/ou para a secagem, é pós-tratado termicamente ou quimicamente, por exemplo, mediante aquecimento no forno de ar circulante, com vapor quente a temperaturas de cerca de 100 até cerca de 150°C ou pela insuflação de gás aquecido, tal como dióxido de enxofre ou amoníaco, ambos eventualmente sob pressão.

25. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6, obtenível por um processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 24.

26. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25, caracterizado por um teor de umidade residual de pelo menos cerca de 0,1% em peso, preferentemente de até cerca de 60% em peso, de modo particularmente preferido, de até cerca de 35% em peso, em relação ao peso total do material úmido residual.

27. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 26, caracterizado por uma dureza Shore A (DIN 53505) de pelo menos cerca de 25, preferentemente cerca de 30 até 50, após 12 horas de secagem do material híbrido a aproximadamente 40°C.

28. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 27, caracterizado por uma dureza Shore A (DIN 53505) de pelo menos cerca de 1, preferentemente cerca de 2 até 10, no estado saturado

após armazenagem do material durante 24 horas em água totalmente des-salinizada.

29. Utilização do material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 28, na agricultura, no cultivo de vinho, jardinagem e lavoura, para campos de desportos, de golfe e jardins para o verdejamento de coberturas ou de jazigos, para a estabilização de plantas solitárias (árvores), fixação de encostas ou dunas, para o melhoramento do solo, como acumulador de água e substância ativa, como dispersão para animais, para o combate da desertificação em regiões áridas, para a absorção de odores, especialmente em animais que são mantidos em estábulos, para a absorção e dessorção de adubos, pesticidas, fungicidas, microorganismos e/ou em combinação com semente como acelerador de germinação.

30. Coadjuvante de solo contendo um material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 29 e pelo menos uma substância selecionada do solo, humo, areia, turfa ou similar.

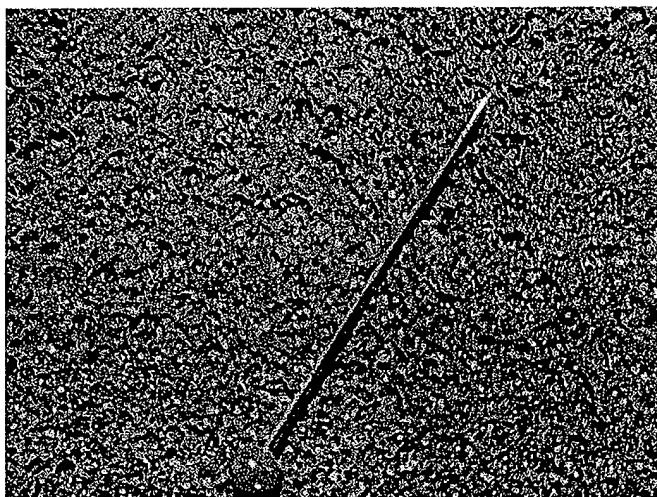


Fig. 1A

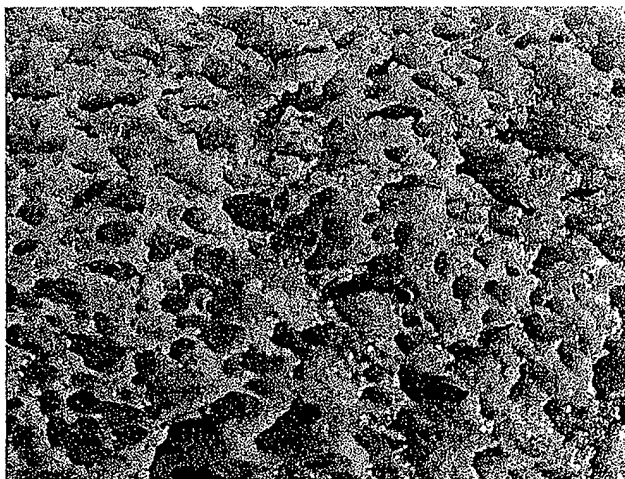


Fig. 1B

Fig. 2

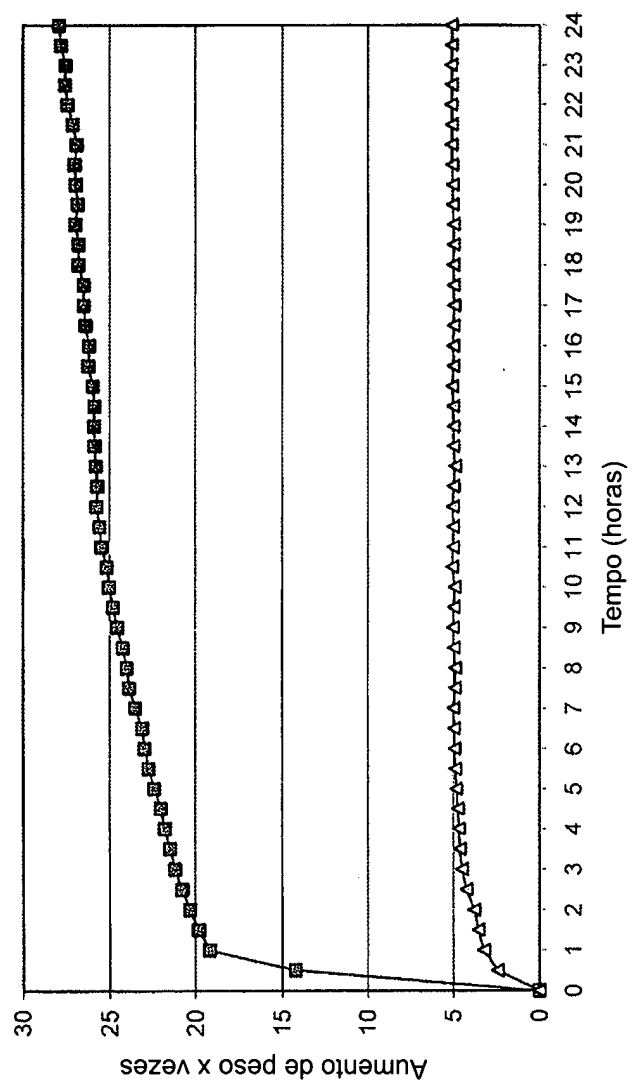




Fig. 3A



Fig. 3B

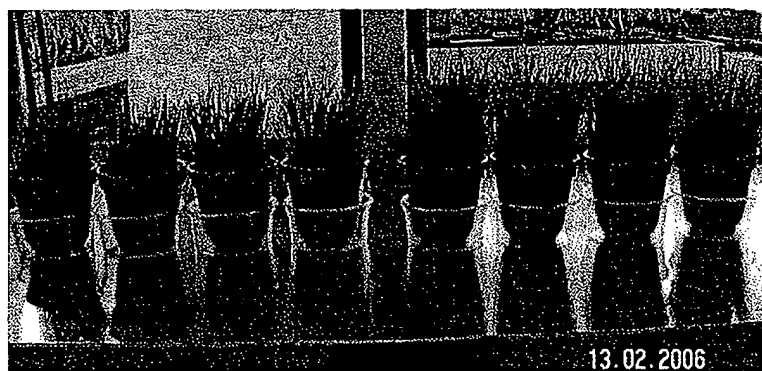


Fig. 4A



Fig. 4B

P10610229-8

RESUMO

Patente de Invenção: "**MATERIAL HÍBRIDO INTUMESCÍVEL EM ÁGUA COM ADITIVOS INORGÂNICOS E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO**".

- 5 A presente invenção refere-se a um material híbrido intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligados na mesma, com um comportamento de intumescimento dependente de tempo, que corresponde a uma absorção de água de pelo menos 7,5 vezes o peso próprio do material híbrido dentro de
- 10 uma hora, bem como suas utilizações. Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a produção desse material híbrido intumescível em água.

Novo quadro reivindicatório (total de 30 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório do exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Material híbrido intumescível em água abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma, sendo que o material híbrido apresenta um comportamento de intumescimento dependente de tempo, o qual corresponde a uma absorção de água de pelo menos 7,5 vezes o peso próprio do material híbrido dentro de uma hora e o referido material híbrido é de tal maneira preparado, que os monômeros contendo grupos ácidos da matriz polimérica são expostos e em seguida os minerais são adicionados.
2. Material híbrido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a absorção de água corresponde pelo menos a 10 vezes, preferentemente 12,5 vezes, preferentemente pelo menos a 15 vezes o peso próprio do material híbrido dentro da primeira hora.
3. Material híbrido de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as partículas de sólidos inorgânicos abrangem substâncias minerais moídas, que compreendem pelo menos um material selecionado de areia de quartzo, alumina, xisto, rochas sedimentares, rochas de meteoritos, rochas eruptivas, grauvaque, gnaiss, tensa de trass, basalto, diabase, dolomita, magnesita, bentonita, ácido silício pirógeno e feldspato.
4. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a matriz de polímero abrange pelo menos um homopolímero e/ou copolímero de componentes etilenicamente insaturados, especialmente do ácido acrílico ou de derivados de ácido acrílico.
5. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que este contém pelo menos um aditivo hidrossolúvel, intumescível em água e/ou dissolvido em água, selecionado de pelo menos um de silicato de metal alcalino, silicato de potássio, silicato de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido silícico, fosfato de metal alcalino, nitrato de metal alcalino, hidrogenofosfato de metal alcalino-terroso, ácido fosfórico, ácido bórico, corantes, flavorizantes, adubos, uréia,

ácido úrico, guanidina, glicol, glicerina, polietilenoglicol e amido.

6. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que este abrange pelo menos um aditivo orgânico do grupo dos microorganismos, bactérias, fungos, algas, leveduras, fungicidas, pesticidas, herbicidas, celulose, derivados de amidos, materiais plásticos ou polissacarídeos; madeira, palha, turfa, papel reciclado, couro livre de cromo e granulado reciclado, granulado de material plástico, materiais fibrosos ou materiais não-tecidos.

7. Processo para a produção de um material híbrido intumescível em água de acordo com uma das reivindicações precedentes, abrangendo os seguintes estágios:

- a) preparação de uma mistura de reação abrangendo pelo menos um componente polimerizável e pelo menos um solvente apropriado, sendo que o valor de pH da mistura de reação é menor do que 7;
- b) a seguir, mistura de partículas de sólidos inorgânicos na mistura de reação;
- c) adição de pelo menos um reticulador;
- d) partida da reação de polimerização;
- e) controle da reação de polimerização, de maneira que com aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação, seja obtido um material híbrido esponjoso, intumescível em água, abrangendo uma matriz de polímero de estrutura reticulada e partículas de sólidos inorgânicos ligadas na mesma.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que no estágio b) são misturados adicionalmente partículas de sólidos orgânicos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o controle da reação de polimerização abrange o controle do calor de reação.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o calor de reação da reação de polimerização exotérmica é controlado de maneira tal, que de cerca de 0,1 até 30% em peso, preferentemente de cerca de 2 até 15% em peso, de pelo menos um solvente, prefe-

rentemente água, evaporam.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o calor de reação é controlado pela proporção quantitativa o ao menos um componente polimerizável para ao menos um solvente apropriado ou o volume do solvente, preferentemente água.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a proporção quantitativa ao menos um componente polimerizável para ao menos um solvente apropriado, preferentemente água, encontra-se entre cerca de 1:1 até 1:5.

13. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 até 12, caracterizado pelo fato de que o calor de reação é controlado pelo resfriamento da mistura de reação.

14. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 13, caracterizado pelo fato de que através do controle da reação de polimerização, é causado um aumento de volume relativamente em relação ao volume da mistura de reação antes do início da reação de polimerização de pelo menos 10%, preferentemente de pelo menos 20%, especialmente de pelo menos 50% e de modo particularmente preferido, de pelo menos 100%.

15. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 14, caracterizado pelo fato de que o aumento de volume é causado pelo menos parcialmente por uma quantidade apropriada de pelo menos uma substância que liberta gás na mistura de reação, preferentemente uréia.

16. Processo de acordo com uma das reivindicações 10 até 15, caracterizado pelo fato de que a temperatura de reação média da reação de polimerização é mantida entre cerca de 50°C e 130°C, preferentemente de cerca de 60 até 110°C, especialmente de cerca de 70 até 100°C e a temperatura de partida da mistura de reação encontra-se entre cerca de 4°C e cerca de 40°C, preferentemente aproximadamente à temperatura ambiente.

17. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 16, caracterizado pelo fato de que ao menos um solvente abrange solventes prótico-polares, especialmente água.

18. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 17,

caracterizado pelo fato de que o valor de pH da mistura de reação antes da adição das partículas de sólidos inorgânicos encontra-se abaixo de pH 6,5 e preferentemente entre pH 1 e pH 6.

19. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 18,
5 caracterizado pelo fato de que ao menos um componente polimerizável é selecionado de monômeros hidrossolúveis, etilenicamente insaturados, contendo grupos ácidos, abrangendo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido sórbico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido vinilsulfônico, ácido metacrilaminoalquilsulfônico, ácido vinilfosfônico ou ácido
10 do vinilbenzenofosfônico.

20. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 19, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação abrange, além disso, pelo menos um comonômero hidrossolúvel, etilenicamente insaturado, selecionado de aminas insaturadas, tais como acrilamida, metacrilamida, N-
15 alquilacrilamida, N-alkilmetacrilamida, N-dialquilaminoacrilamida, N-dialquilaminometacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-vinilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-n-metacrilacetamida, N-vinil-n-metilacetamida, N-vinil-n-formamida; vinilpirrolidona, acrilato de hidroxietileno, metacrilato de hidroxietila, éster de ácido acrílico e/ou éster de
20 ácido metacrílico.

21. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 20, caracterizado pelo fato de que ao menos um reticulador é selecionado de compostos que contêm pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados ou pelo menos um grupo etilenicamente insaturado e pelo menos um outro
25 grupo funcional, que pode reagir com grupos ácidos.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que ao menos um reticulador é selecionado de metilenobissacrilamida, mono-, di- e poliésteres do ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ésteres desses ácidos com álcool alílico ou seus
30 homólogos oxalquilados, álcoois polivalentes, butanodiol, hexanodiol, polietilenoglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina, poliglicerina, homólogos oxalquilados desses álcoois polivalentes, monoésteres dihidroxialquílicos,

diacrilato de butanodiol; alilacrilamida, triálilcitrato, trimonoalila, citrato de éter polietilenoglicólico, N-dialilacrilamida, dialilftalato, triálilcitrato, citrato de éter trimonoalil-polietilenoglicólico, éter alílico de di- e polióis ou seus oxetilados; éter polialílico de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol ou seus oxetilados; tetraaliloxietano, éter poliglicidilalílico, éter etilenoglicoldiglicidílico, éter glicerinoglicidílico; diaminas ou seus sais com pelo menos dois substituintes etilenicamente insaturados; di- ou triálilamina ou cloreto de tetraalilamônio.

23. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 22, caracterizado pelo fato de que a polimerização é controlada por meio de um sistema redox ou por fotocatalise na presença de sensibilizadores apropriados ou combinações dos mesmos.

24. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 23, caracterizado pelo fato de que o material híbrido, para remover resíduos de monômeros, para a pós-reticulação, para a hidrólise parcial e/ou para a secagem, é pós-tratado termicamente ou quimicamente, por exemplo, mediante aquecimento no forno de ar circulante, com vapor quente a temperaturas de cerca de 100 até cerca de 150°C ou pela insuflação de gás aquecido, tal como dióxido de enxofre ou amoníaco, ambos eventualmente sob pressão.

25. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6, obtenível por um processo de acordo com uma das reivindicações 7 até 24.

26. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25, caracterizado por um teor de umidade residual de pelo menos cerca de 0,1% em peso, preferentemente de até cerca de 60% em peso, de modo particularmente preferido, de até cerca de 35% em peso, em relação ao peso total do material úmido residual.

27. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 26, caracterizado por uma dureza Shore A (DIN 53505) de pelo menos cerca de 25, preferentemente cerca de 30 até 50, após 12 horas de secagem do material híbrido a aproximadamente 40°C.

28. Material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até

6 ou 25 até 27, caracterizado por uma dureza Shore A (DIN 53505) de pelo menos cerca de 1, preferentemente cerca de 2 até 10, no estado saturado após armazenagem do material durante 24 horas em água totalmente des-salinizada.

- 5 29. Utilização do material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 28, na agricultura, no cultivo de vinho, jardinagem e lavoura, para campos de desportos, de golfe e jardins para o verdejamento de coberturas ou de jazigos, para a estabilização de plantas solitárias (árvores), fixação de encostas ou dunas, para o melhoramento do solo, como acumulador de água e substância ativa, como dispersão para animais, para o combate da desertificação em regiões áridas, para a absorção de odores, especialmente em animais que são mantidos em estábulos, para a absorção e dessorção de adubos, pesticidas, fungicidas, microorganismos e/ou em combinação com semente como acelerador de germinação.
- 10
- 15 30. Coadjuvante de solo contendo um material híbrido de acordo com uma das reivindicações 1 até 6 ou 25 até 29 e pelo menos uma substância selecionada do solo, humo, areia, turfa ou similar.