



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

(11) BR 112018009846-9 B1



(22) Data do Depósito: 12/10/2016

(45) Data de Concessão: 19/04/2022

(54) Título: AEROGEL/XEROGEL/CRIOGEL ORGÂNICO À BASE DE ISOCIANATO HIDROFÓBICO, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DO AEROGEL/XEROGEL/CRIOGEL ORGÂNICO À BASE DE ISOCIANATO HIDROFÓBICO, E, USO DOS XEROGÉIS/AEROGÉIS/CRIOGÉIS HIDROFÓBICOS

(51) Int.Cl.: C08J 9/28; C08G 18/00; C08J 9/33; C08J 9/35.

(30) Prioridade Unionista: 16/11/2015 EP 15194706.6.

(73) Titular(es): HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC.

(72) Inventor(es): THOMAS JULIEN JONCHERAY; JAN VANDENBROECK; GILLES JEAN GEUMEZ.

(86) Pedido PCT: PCT EP2016074393 de 12/10/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/084809 de 26/05/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/05/2018

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DO AEROGEL/XEROGEL/CRIOGEL ORGÂNICO À BASE DE ISOCIANATO HIDROFÓBICO, E, USO DOS XEROGÉIS/AEROGÉIS/CRIOGÉIS HIDROFÓBICOS. É provido um aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico que tem propriedades repelentes de água e um ângulo de contato com água de >90° que compreende: - uma estrutura de rede porosa reticulada produzida a partir de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia, e - compostos hidrofóbicos que têm, antes da etapa de gelificação, em que os ditos compostos hidrofóbicos são distinguidos por serem ligados de forma covalente dentro da rede porosa do aerogel/xerogel/criogel, em que as ditas ligações foram criadas durante a etapa de gelificação da formação da estrutura de rede porosa reticulada de aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato, em que os ditos compostos hidrofóbicos têm, antes da etapa de gelificação, ao menos um grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato.

“AEROGEL/XEROGEL/CRIOGEL ORGÂNICO À BASE DE ISOCIANATO HIDROFÓBICO, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DO AEROGEL/XEROGEL/CRIOGEL ORGÂNICO À BASE DE ISOCIANATO HIDROFÓBICO, E, USO DOS XEROGÉIS/AEROGÉIS/CRIOGÉIS HIDROFÓBICOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se à síntese de materiais porosos orgânicos à base de isocianato que apresentam ao menos propriedades hidrofóbicas, mais preferencialmente propriedades super-hidrofóbicas.

[002] A invenção refere-se ainda a aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato hidrofóbicos, mais preferencialmente super-hidrofóbicos, preferencialmente aerogéis/xerogéis/criogéis de metileno difenil di-isocianato (MDI) que compreendem compostos hidrofóbicos incorporados de forma covalente em sua estrutura porosa.

[003] Os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção são adequados para utilização em muitas aplicações, como a utilização como ou em produtos de isolamento (térmicos e/ou acústicos).

FUNDAMENTOS

[004] Aerogéis (produzidos com o uso de secagem supercrítica), xerogéis (produzidos com o uso de secagem à pressão ambiente) e criogéis (produzidos com o uso de liofilização) são materiais porosos (estrutura de poros abertos) com tamanho de poro tipicamente na escala de micrômetro ou mesmo nanômetro. Áreas de superfície específica podem ser muito grandes ($>1 \text{ m}^2/\text{g}$, tão alto quanto $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, em alguns casos).

[005] Aerogéis/xerogéis/criogéis normalmente são sintetizados, primeiro, permitindo-se que monômeros reajam em um solvente para formar um gel (etapa de gelificação, rede porosa reticulada com poros preenchidos com solvente) e, em seguida, pela remoção do solvente. Um aerogel é obtido se o solvente for removido dos poros sob condições supercríticas (por

exemplo, CO₂ supercrítico). Um xerogel é obtido se o solvente for removido (evaporado) dos poros em condições ambientes (ou seja, condições subcríticas). Um criogel é obtido se o solvente for removido dos poros por liofilização. Etapas adicionais na síntese, tais como o envelhecimento (um processo conhecido em que o gel é deixado em repouso por um determinado período de tempo para permitir a conversão do monômero e/ou reforço da rede polimérica) após a formação de gel ou várias trocas de solvente (para remover espécies não reagidas e/ou minimizar o encolhimento durante a evaporação do solvente) podem ser opcionalmente incluídas para melhorar as propriedades do aerogel/xerogel/criogel final.

[006] Para uma variedade de aplicações, incluindo isolamento térmico, aerogéis/xerogéis/criogéis hidrofóbicos (isto é, que repelem água) são preferidos. De fato, quando em contato com a água líquida, a infiltração dentro desses materiais porosos resultaria automaticamente na deterioração de propriedades. A infiltração de água encheria os poros de aerogel/xerogel/criogel, o que seria grave para qualquer aplicação que utiliza a grande área superficial específica e/ou a baixa densidade do material. Além disso, após a secagem (isto é, a evaporação da água) poderiam ser desenvolvidas fortes forças capilares dentro dos poros, induzindo um encolhimento material irreversível e uma densificação que também seria prejudicial às propriedades. Aerogéis/xerogéis/criogéis hidrofóbicos são definidos como materiais para os quais a água líquida pode “molhar” até certo ponto sua superfície externa (isto é, ângulo de contato com água $<150^\circ$, mas tipicamente $>90^\circ$) sem penetrar na estrutura porosa. Aerogéis/xerogéis/criogéis super-hidrofóbicos são definidos como materiais para os quais a água líquida não “molha” sua superfície externa (isto é, ângulo de contato com água $>150^\circ$) sem penetrar na estrutura porosa.

[007] Aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato (compostos por poliuretano e/ou poliureia e/ou poli-isocianurato) como tal

são investigados desde o início dos anos 90 [US5484818A, US6063826A, US5942553A, WO2012000917A1, US2010148109A1, US20120220679A1, US2012115969A1, WO9502009A1, US20060211840, US2014147607A1]. Há, no entanto, uma falta de métodos fáceis para alcançar propriedades (super) hidrofóbicas para esses aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato que são cruciais para expandir drasticamente a gama de aplicações desses aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato.

[008] O documento WO 95/03358 descreve aerogéis orgânicos e, mais especificamente, aerogéis à base de poli-isocianato e métodos para a sua preparação. Em um caso particular em que os hidrofluorocarbonetos ou CO₂ são usados como solventes, o poli-isocianato usado no método para produção de aerogéis é um polímero terminado em isocianato produzido a partir de um poli-isocianato e um composto reativo a isocianato substancialmente fluorado para melhorar a solubilidade no solvente utilizado para produção do aerogel.

[009] Há uma necessidade de desenvolver um método de síntese para tornar materiais porosos à base de isocianato hidrofóbicos e, mais em particular, super-hidrofóbicos de forma simples, eficaz e econômica, o que abriria uma variedade de novas aplicações.

OBJETIVO DA INVENÇÃO

[0010] É o objetivo da invenção desenvolver um método de síntese para prover aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos hidrofóbicos, mais preferencialmente super-hidrofóbicos, à base de isocianato, cuja estrutura porosa tem compostos hidrofóbicos ligados de forma covalente à mesma.

[0011] Portanto, a presente invenção refere-se a aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato (super) hidrofóbicos, um método de síntese para prover os ditos aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato (super) hidrofóbicos e o uso dos ditos aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato

(super) hidrofóbicos para isolamento térmico e acústico superior e propriedades impermeáveis.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] De acordo com a invenção, um aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato com ângulo de contato com água de ao menos 90° é descrito. O dito aerogel/xerogel/criogel compreendendo:

- uma estrutura de rede porosa reticulada produzida a partir de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia, e
- compostos hidrofóbicos que têm, antes da etapa de gelificação, ao menos um grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato,

em que os ditos compostos hidrofóbicos são distinguidos por serem ligados de forma covalente dentro da rede porosa do aerogel/xerogel/criogel, e em que as ditas ligações foram criadas durante a etapa de gelificação da formação da estrutura de rede porosa reticulada de aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato.

[0013] De acordo com as modalidades, o aerogel/xerogel/criogel hidrofóbico da invenção tem propriedades super-hidrofóbicas e um ângulo de contato com água de ao menos 150°.

[0014] De acordo com as modalidades, o aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico da invenção compreende:

- 50 a 99,9%, preferencialmente 60 a 99%, mais preferencialmente 70 a 99% em peso de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia calculado sobre o peso seco total do aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico, e
- 0,1 a 30%, preferencialmente 0,1 a 20%, mais preferencialmente, 1 a 10% em peso de compostos hidrofóbicos, calculado sobre o peso seco total de aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico.

[0015] De acordo com as modalidades, a estrutura de rede porosa no aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico da invenção é produzida a partir de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia e os compostos hidrofóbicos têm, antes da etapa de gelificação, ao menos um grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato e em que os ditos compostos hidrofóbicos são incorporados na estrutura porosa por meio de uma ligação de uretano e/ou ureia.

[0016] De acordo com as modalidades, a estrutura de rede porosa no aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico da invenção tem as seguintes propriedades:

- Porosidade: 20 a 99%, preferencialmente 50 a 99%, mais preferencialmente 70 a 99%

- Densidade: inferior a 800 kg/m^3 , preferencialmente na faixa de 30 a 500 kg/m^3 , mais preferencialmente $<300 \text{ kg/m}^3$

- Diâmetro médio dos poros: 0,1 nm a 1 mm, especialmente $<200 \text{ }\mu\text{m}$, preferencialmente $<1\mu\text{m}$, especialmente de 1 a 200 nm, mais preferencialmente de 5 a 100 nm.

[0017] De acordo com as modalidades, o aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico da invenção tem um valor λ sob pressão atmosférica na faixa de 9 a 50 mW/m.K a 10°C juntamente com uma baixa densidade na faixa de 50 a 300 kg/m^3 .

[0018] De acordo com as modalidades, os compostos hidrofóbicos usados para produzir o aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico da invenção têm uma solubilidade em água $<10\text{g/l}$, preferencialmente $<1\text{g/l}$, mais preferencialmente, $<0,1\text{g/l}$ a 20°C , e são selecionados a partir de siloxanos, preferencialmente polialquilsiloxanos (tais como Polidimetilsiloxanos (PDMS)), compostos que têm cadeias de carbono alifáticas (longas) que têm 8 ou mais átomos de carbono (por exemplo, derivados de álcool/ácido graxo saturado/insaturado), compostos

fluorados/perfluorados, Polietileno, Polipropileno, Polibutadieno e/ou Poliisopreno,...

[0019] A invenção descreve ainda um processo para produção de um aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico, em que o dito processo compreende as seguintes etapas:

- a) Proporcionar uma composição de poli-isocianato e
- b) Prover opcionalmente uma composição reativa a isocianato, e
- c) Prover opcionalmente ao menos um composto catalisador que promove uma formação de poliuretano e/ou poliureia e/ou poliisocianurato (trimerização), e
- d) Prover uma composição de solvente, e
- e) Prover compostos hidrofóbicos que têm ao menos 1 grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato, em que os ditos compostos são diferente de b) e adequados para transmitir uma (super) hidrofobicidade para os aerogéis/xerogéis/criogéis obtidos na etapa j), e
- f) Prover opcionalmente mais aditivos e, em seguida,
- g) Combinar as composições/compostos a), d), e) e opcionalmente b) e/ou c) e/ou f) para formar um gel que compreende uma rede de poliuretano e/ou poliureia e/ou poliisocianurato porosa reticulada que tem compostos hidrofóbicos ligados de forma covalente na rede, essa etapa é denominada etapa de “gelificação”, e, então,
- h) Remover opcionalmente espécies não reagidas e, depois,
- i) Trocar opcionalmente o solvente e
- j) Secar (remoção do solvente) a rede porosa para obter o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico (com um ângulo de contato com água $>90^\circ$, preferencialmente $>150^\circ$).

[0020] De acordo com as modalidades, a quantidade de compostos hidrofóbicos que têm, antes da etapa de gelificação, ao menos 1 grupo reativo

a isocianato e nenhum grupo isocianato usado no processo para produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção, está na faixa de 0,1 a 30%, preferencialmente de 0,1 a 20%, mais preferencialmente de 1 a 10% em peso calculado sobre o peso total da composição de poli-isocianato na etapa a) + compostos reativos a isocianato na etapa b) + composto catalisador (ou compostos catalisadores) na etapa c) + compostos hidrofóbicos na etapa e) e outros aditivos na etapa f) (excluindo o solvente na etapa d)

[0021] De acordo com as modalidades, o processo para produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção pode ainda compreender, após a etapa de gelificação, uma etapa em que o gel obtido é um gel monolítico que é opcionalmente quebrado ou triturado em partículas de dimensões menores.

[0022] De acordo com as modalidades, o processo para produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção pode ainda compreender, após a etapa de gelificação, uma etapa em que o gel ou partículas monolíticas obtidas são envelhecidos.

[0023] De acordo com as modalidades, a composição de poli-isocianato utilizada no processo para produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção pode ser selecionada dentre isocianatos orgânicos que contêm uma pluralidade de grupos de isocianato, incluindo isocianatos alifáticos tais como di-isocianato de hexametileno e mais preferencialmente isocianatos aromáticos tais como m- e p-fenileno di-isocianato, tolileno-2,4- e 2,6-di-isocianatos, difenilmetano-4,4'-di-isocianato.

[0024] De acordo com as modalidades, a composição reativa a isocianato utilizada no processo para produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção pode ser selecionada do grupo de compostos de monoamina/poliamina aromática e

alifática, compostos de poliéster mono-ol/poli-ol e/ou poliéter alifático e aromático e misturas dos mesmos, preferencialmente poliéteres, mais preferencialmente poliéteres de polialquileno que têm uma funcionalidade hidróxi nominal média de 1 a 8 e um peso molecular médio de 8000 a 32 g/mol.

[0025] De acordo com as modalidades, a etapa de combinação das composições/compostos a), d) e e) e opcionalmente b) e/ou c) e/ou f) no processo de produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção é realizada misturando ou simplesmente agitando o recipiente de reação ou mexendo lentamente a mistura a temperaturas preferencialmente na faixa de cerca de 10°C a cerca de 50° C, mais preferencialmente de 15 a 25°C ou ao menos a uma temperatura de cerca de pelo menos 10°C abaixo do ponto de ebulição do solvente utilizado na etapa d).

[0026] De acordo com as modalidades, o composto catalisador utilizado (ou os compostos catalisadores utilizados) no processo de produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção pode ser selecionado dentre ao menos um catalisador de trimerização selecionado de hidróxidos e sais de amônia quaternária, hidróxidos de metal terroso alcalino e metal alcalino, alcóxidos e carboxilatos, por exemplo acetato de potássio e 2-etil-hexoato de potássio, certas aminas terciárias e carboxilatos metálicos não básicos, por exemplo octoato de chumbo, e derivados simétricos de triazina e a proporção isocianatos/reativos a isocianatos (Índice NCO) é maior que 100, preferencialmente maior que 200, mais preferencialmente maior que 300 e em que o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato obtido é um **poli-isocianurato (PIR) (super) hidrofóbico que compreende xerogel/aerogel/criogel.**

[0027] De acordo com as modalidades, o composto catalisador utilizado (ou os compostos catalisadores utilizados) no processo de produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção pode ser selecionado dentre ao menos um catalisador poliuretano selecionado dentre aminas terciárias aromáticas e alifáticas tais como N, N-dimetilciclohexilamina, compostos organometálicos, especialmente compostos de estanho como octoato de estanho e dilaurato de dibutilestanho, sais de metais alcalinos e a proporção de isocianatos/reativos a isocianato (índice de NCO) é na faixa de 50 a 200, preferencialmente na faixa de 70 a 150, mais preferencialmente na faixa de 80 a 120 e em que o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato obtido é um **poliuretano (PUR) e/ou poliureia (super) hidrofóbico que compreende xerogel/aerogel/criogel.**

[0028] De acordo com as modalidades, a etapa de remoção do solvente na etapa j) no processo de produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção é realizada por secagem do gel que compreende a rede porosa utilizando CO₂ supercrítico. Alternativamente, a etapa de secagem é realizada por evaporação dos solventes orgânicos presentes no gel por secagem de ar (sob pressão ambiente e temperatura ambiente até peso constante), secagem a vácuo, secagem em um forno a temperaturas elevadas, secagem em micro-ondas, secagem por radiofrequência, sublimação, liofilização ou qualquer combinação das mesmas.

[0029] De acordo com as modalidades, os solventes utilizados no processo de produção do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico da invenção podem ser selecionados dentre hidrocarbonetos, éteres dialquílicos, éteres cíclicos, cetonas, alcanoatos de alquilo, hidrofluorcarbonetos alifáticos e cicloalifáticos, hidroclorofluorcarbonetos, clorofluorcarbonetos, hidroclorocarbonetos,

aromáticos halogenados e éteres que contém flúor e misturas desses compostos.

[0030] Além disso, o uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção é descrito. Os ditos xerogéis/aerogéis/criogéis podem ser utilizados como tal e/ou para a preparação de espumas e/ou para combinar com cargas e/ou para produzir materiais compostos, para obter materiais com melhores propriedades de isolamento térmico e/ou acústico, propriedades de impermeabilização, absorção/adsorção seletiva (por exemplo, captação de derramamento de óleo...) e/ou força mecânica melhorada....

[0031] Além disso, o uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção, como revestimentos de proteção e/ou películas que exigem propriedades de impermeabilização ou em sistemas de filtração seletiva, é descrito.

TERMOS E DEFINIÇÕES

[0032] No contexto da presente invenção, os seguintes termos têm o seguinte significado:

1) O termo “**índice de isocianato**” ou “**índice NCO**” ou “**índice**” tal como utilizado no presente documento, significa a proporção de grupos NCO sobre átomos de hidrogênio reativos a isocianato presentes em uma formulação, dados em porcentagem:

$$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{hidrogênio ativo}]} \times 100 (\%).$$

[hidrogênio ativo]

[0033] Em outras palavras, o índice NCO expressa a porcentagem de isocianato utilizado de fato em uma formulação com relação à quantidade de isocianato teoricamente necessária para reagir com a quantidade de hidrogênio reativo a isocianato utilizado em uma formulação.

[0034] O valor NCO, conforme indicado nos exemplos, é medido com o uso de um método de medição baseado na titulação. O isocianato é reagido

com um excesso de dibutilamina para formar ureia. A amina reagida é então titulada com ácido nítrico padrão para a mudança de cor do indicador verde de bromocresol ou para um ponto final potenciométrico. A porcentagem NCO ou valor NCO é definida como a porcentagem por peso dos grupos de NCO presentes no produto.

[0035] Além disso, deve-se observar que o índice de isocianato como utilizado no presente documento é considerado a partir do ponto de vista do processo de polimerização real que prepara o material que envolve o ingrediente de isocianato e os ingredientes reativos a isocianato. Quaisquer grupos de isocianato consumidos em uma etapa preliminar para produzir poliisocianatos modificados (incluindo tais derivados de isocianato referidos na técnica como prepolímeros) ou quaisquer hidrogênios ativos consumidos em uma etapa preliminar (por exemplo, reagidos com isocianato para produzir polióis ou poliaminas modificadas) não são considerados no cálculo do índice de isocianato. Somente os grupos de isocianato livre e os hidrogênios reativos a isocianato livre (incluindo os de água, se utilizados) presentes na etapa de polimerização real são levados em conta.

[0036] 2) O termo xerogel/aerogel/criogel **“à base de poliisocianato”** ou **“à base de isocianato”** como utilizado no presente documento significa que os xerogéis/aerogéis/criogéis da presente invenção podem ser dos seguintes tipos: xerogéis/aerogéis/criogéis de poliuretano, xerogéis/aerogéis/criogéis de poliureia, xerogéis/aerogéis/criogéis de poliisocianurato, xerogéis/aerogéis/criogéis de poliisocianurato/poliuretano, xerogéis/aerogéis/criogéis de poliureia/poliuretano, xerogéis/aerogéis/criogéis de polialofanato, xerogéis/aerogéis/criogéis de polibiureto.

[0037] 3) O termo **“Composto”** como utilizado no presente documento refere-se a materiais produzidos a partir de dois ou mais materiais componentes com propriedades físicas ou químicas significativamente diferentes que, quando combinados, produzem um material com

características diferentes dos componentes individuais. Os componentes individuais permanecem separados e distintos dentro da estrutura finalizada.

[0038] 4) Os termos “**materiais porosos orgânicos**”, “**materiais porosos orgânicos à base de isocianato**”, “**materiais porosos à base de isocianato**” e “**xerogéis/aerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato**” como utilizado no presente documento são limitados nesta invenção a materiais com porosidades na faixa de 20 a 99%, com densidade inferior a 800 kg/m³, preferencialmente na faixa de 30 a 500 kg/m³. A área superficial do xerogel/aerogel/criogel da presente invenção é de até 1500 m²/ g. Áreas de superfície podem ser determinadas, por exemplo, com o uso do método Brunauer, Emmett Teller (BET).

[0039] 5) A expressão “**monólito**” refere-se a uma parte contínuo (ou seja, livre de defeitos/rachaduras) de um material poroso (com poros preenchidos de solvente antes da etapa de remoção de solvente e referida no presente documento como “gel monolítico” ou com poros preenchidos de gás após a etapa de remoção de solvente). As dimensões de um monólito são tipicamente determinadas pelo tamanho do recipiente no qual a gelificação é realizada. Monólitos, portanto, podem ter dimensões tão grandes quanto centenas ou milhares de centímetros cúbicos. Um monólito triturado/cortado resulta em “**partículas**” (poros preenchidos de solvente antes da etapa de remoção de solvente ou poros preenchidos de gás após a etapa de remoção de solvente). A trituração/corte pode ser executada a qualquer momento após a etapa de gelificação, sobre um monólito com ou sem poros preenchidos de solvente. O tamanho de partícula é determinado pelo processo de trituração/corte.

[0040] 6) As expressões “**compostos reativos a isocianato**”, “**compostos reativos a NCO**” “**átomos de hidrogênio reativos a isocianato**” e “**grupos reativos a isocianato**” como utilizados no presente documento referem-se a átomos de hidrogênio ativo nos grupos de hidroxila e

amina presentes nos compostos reativos a isocianato. Considera-se que compostos que possuem um grupo hidroxila compreendem um hidrogênio reativo, compostos que possuem um grupo de amina primária compreendem um hidrogênio reativo e uma molécula de água compreende dois hidrogênios ativos. Para evitar dúvidas, os compostos hidrofóbicos utilizados para transmitir hidrofobicidade para os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção também são considerados “compostos reativos a isocianato”

[0041] 7) a palavra “**média**” como utilizado no presente documento refere-se à média numérica, salvo indicação em contrário.

[0042] 8) “**Valor de lambda**” como utilizado no presente documento refere-se à condutividade térmica de um material (também conhecida como valor k), normalmente expressa em mW/m.K. Quanto menor o valor de lambda mais isolante é o material (ou seja, melhor desempenho de isolamento térmico).

[0043] 9) “**Isolamento acústico**” tal como utilizado no presente documento refere-se à redução da pressão sonora em relação a uma fonte e um receptor de som especificados.

[0044] 10) a expressão “compostos hidrofóbicos” refere-se a moléculas tendo solubilidade limitada em água, ou seja, menor que 10 g/L, preferencialmente menor que 1 g/L, mais preferencialmente menor que 0,1 g/L a 20°C.

[0045] 11) As expressões “**hidrofóbico**”, “**hidrofobicidade**”, ou “caráter hidrofóbico” quando utilizadas para materiais porosos ou aero/xero/criogéis, referem-se a propriedades repelentes de água com um ângulo de contato com água menor que 90°. Nesse sentido, “hidrofóbico”, “hidrofobicidade” ou “caráter hidrofóbico” significa que uma gota de água colocada na superfície do material poroso da invenção forma um ângulo de

contato (θ) maior que 90° com o uso do método de gota de medição de ângulo de contato.

[0046] 12) As expressões “**Super-hidrofóbico**”, “**super-hidrofobicidade**” ou “caráter super-hidrofóbico” quando utilizadas para materiais porosos ou aero/xero/criogéis referem-se a propriedades repelentes de água com um ângulo de contato com água maior que 150° . Nesse sentido, “super-hidrofóbico”, “super-hidrofobicidade” ou “caráter super-hidrofóbico” significa que uma gota de água colocada sobre a superfície do material poroso da invenção forma um ângulo de contato (θ) maior que 150° com o uso do método de gota de medição de ângulo de contato.

[0047] 13) O termo “**(super) hidrofóbico**” refere-se a materiais porosos hidrofóbicos e super-hidrofóbicos nesta invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0048] A presente invenção será descrita em relação a modalidades específicas.

[0049] Deve-se notar que o termo “compreender”, utilizado nas reivindicações, não deve ser interpretado como sendo restrito aos meios listados posteriormente; não exclui outros elementos ou etapas. Assim, deve ser interpretado como forma de especificar a presença das características, etapas ou componentes declarados como referidos, mas não exclui a presença ou adição de uma ou mais outras características, etapas ou componentes ou grupos dos mesmos. Assim, o escopo da expressão “um composto que compreende os componentes X e Y” não deve ser limitado aos compostos que consistem somente de componentes X e Y. Isso significa que, no que se refere à presente invenção, os únicos componentes relevantes do composto são X e Y.

[0050] Ao longo deste relatório descritivo, são feitas referências a “uma (1) modalidade” ou “uma modalidade”. Tais referências indicam que uma característica particular, descrita em relação à modalidade, é incluída em

ao menos uma modalidade da presente invenção. Assim, ocorrências das expressões “em uma (1) modalidade” ou “em uma modalidade” em vários momentos ao longo deste relatório descritivo não são necessariamente todas referentes à mesma modalidade, embora pudessem ser. Além disso, as características particulares podem ser combinadas de qualquer maneira apropriada em uma ou mais modalidades, como seria aparente para aqueles de habilidade comum na técnica.

[0051] Deve-se compreender que embora tenham sido discutidas modalidades e/ou materiais preferidos para prover modalidades de acordo com a presente invenção, várias modificações ou alterações podem ser realizadas sem sair do escopo e espírito desta invenção.

[0052] De acordo com um primeiro aspecto da invenção, um material poroso (super) hidrofóbico, mais em particular um aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato é provido tendo compostos hidrofóbicos incorporados na estrutura porosa do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato.

[0053] Os aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção, que podem ser produzidos sob a forma de monólitos ou partículas, compreendem uma estrutura de rede porosa reticulada à base de isocianato produzida a partir de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia e têm compostos hidrofóbicos incorporados na estrutura porosa do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato.

[0054] De acordo com as modalidades, os aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato de acordo com a presente invenção são materiais nanoporosos.

[0055] De acordo com a invenção, aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato (super) hidrofóbicos são descritos, compreendendo uma estrutura de rede porosa reticulada produzida a partir de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia, que compreende dentro da

estrutura porosa compostos hidrofóbicos que são ligados de forma covalente à estrutura de rede porosa. Os aerogéis/xerogéis/criogéis têm um ângulo de contato com água maior que 90° e os aerogéis/xerogéis/criogéis super-hidrofóbicos têm um ângulo de contato com água maior que 150° .

[0056] De acordo com as modalidades, aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção compreendem monólitos ou partículas que têm uma estrutura de rede porosa reticulada em que os ditos monólitos ou partículas compreendem:

- 50 a 99,9%, preferencialmente 60 a 99%, mais preferencialmente 70 a 99% em peso de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia calculado sobre o peso seco total do aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico, e

- 0,1 a 30%, preferencialmente 0,1 a 20%, mais preferencialmente 1 a 10% em peso de compostos hidrofóbicos calculados sobre o peso seco total do aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico e em que os ditos compostos são ligados de forma covalente dentro da rede porosa do aerogel/xerogel/criogel.

[0057] De acordo com as modalidades, os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção têm uma estrutura de rede porosa produzida a partir principalmente de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou estruturas de poliureia que compreendem compostos hidrofóbicos que são ligados e incorporados de forma covalente nessas estruturas (por exemplo, por meio de uma ligação de uretano) e em que ditas ligações foram criadas durante a etapa de gelificação da formação da estrutura de rede porosa reticulada de aerogel/xerogel/criogel à base de isocianato.

[0058] De acordo com as modalidades, os compostos hidrofóbicos que são ligados e incorporados de forma covalente na rede porosa dos aerogéis/xerogéis/criogéis da invenção têm, antes da etapa de gelificação, ao menos um grupo reativo a isocianato que é capaz de formar uma ligação

covalente (por exemplo, uma ligação de uretano) com um grupo de NCO livre de um poli-isocianato.

[0059] De acordo com as modalidades, os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção têm uma estrutura de rede porosa reticulada com as seguintes propriedades:

- Porosidade: 20 a 99%, preferencialmente 50 a 99%, mais preferencialmente 70 a 99%

- Densidade: inferior a 800kg/m^3 , preferencialmente na faixa de 30 a 500kg/m^3 , mais preferencialmente menor que 300kg/m^3

- Diâmetro médio dos poros: 0,1nm a 1mm, especialmente menor que $200\text{ }\mu\text{m}$, preferencialmente menor que $1\text{ }\mu\text{m}$, especialmente de 1 a 200 nm, mais preferencialmente de 5 a 100 nm

[0060] De acordo com as modalidades, os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção tem um valor λ sob pressão atmosférica na faixa de 9 a 50 mW/m.K a 10°C juntamente com uma baixa densidade na faixa de 50 a 300 kg/m^3 .

[0061] De acordo com as modalidades, os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção têm compostos hidrofóbicos incorporados em sua estrutura porosa, os ditos compostos hidrofóbicos tendo antes da etapa de gelificação ao menos um grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato e sendo selecionados dentre siloxanos, preferencialmente polialquilsiloxanos (tais como Polidimetilsiloxanos (PDMS)), compostos que têm cadeias de carbono alifáticas (longas) contendo 8 ou mais átomos de carbono (por exemplo, derivados de álcool/ácido graxo saturado/insaturado), compostos fluorados/perfluorados, Polietileno, Polipropileno, Polibutadieno e/ou poli-isopreno,... Surpreendentemente foi visto que a presença de baixas concentrações (por exemplo, ~2% em peso calculado sobre o peso seco total de aerogel/xerogel/criogel (super) hidrofóbico) desses compostos hidrofóbicos são capazes de atingir super-hidrofobicidade nos

aerogéis/xerogéis/criogéis orgânicos à base de isocianato de acordo com a invenção.

[0062] De acordo com um segundo aspecto da invenção, é descrito um processo para produção de aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção, tal processo compreendendo as seguintes etapas:

- a) Proporcionar uma composição de poli-isocianato e
- b) Prover opcionalmente uma composição reativa a isocianato, e
- c) Prover opcionalmente ao menos um composto catalisador que promove uma formação de poliuretano e/ou poliureia e/ou poli-isocianurato (trimerização), e
- d) Prover uma composição de solvente, e
- e) Prover compostos hidrofóbicos que têm ao menos 1 grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato, os ditos compostos sendo diferentes de b) e adequados para transmitir uma (super) hidrofobicidade para os aerogéis/xerogéis/criogéis obtidos na etapa j), e
- f) Prover opcionalmente mais aditivos e, em seguida,
- g) Combinar as composições/compostos a), d), e) e opcionalmente b) e/ou c) e/ou f) para formar um gel que compreende uma rede de poliuretano e/ou poliureia e/ou poli-isocianurato porosa reticulada que tem compostos hidrofóbicos ligados de forma covalente na rede, essa etapa denominada etapa de “gelificação”, e então
- h) Remover opcionalmente espécies não reagidas e, depois,
- i) Trocar opcionalmente o solvente e
- j) Secar (remoção do solvente) a rede porosa para obter o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico (com um ângulo de contato com água maior que 90°, preferencialmente maior que 150°).

[0063] É uma vantagem do processo de acordo com a invenção que apenas quantidades baixas de compostos hidrofóbicos são necessárias (na etapa e)) a fim de alcançar a hidrofobicidade, mais em particular para alcançar a super-hidrofobicidade. Isso significa que a composição do aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato resultante não será alterada significativamente e as propriedades decorrentes da matriz de poliuretano, poli-isocianurato e/ou poliureia são mantidas.

[0064] De acordo com as modalidades, o gel obtido é um gel monolítico que pode ser opcionalmente quebrado ou triturado em partículas de dimensões menores.

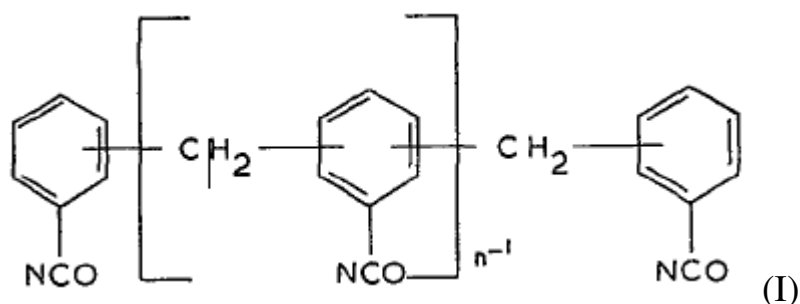
[0065] De acordo com as modalidades, o processo para produção dos aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção ainda compreendem, após a etapa de gelificação, uma etapa em que o gel monolítico ou partículas obtidos são envelhecidos.

[0066] De acordo com as modalidades, a composição de poli-isocianato é preferencialmente selecionada dentre isocianatos orgânicos que contêm uma pluralidade de grupos de isocianato incluindo isocianatos alifáticos como o di-isocianato de hexametileno e mais preferencialmente isocianatos aromáticos, tais como di-isocianato de m- e p-fenileno, 2,4 e 2,6-di-isocianatos de tolileno, 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4-di-isocianato de clorofenileno, 1,5-di-isocianato de naftileno, 4, 4'-di-isocianato de difenileno, 4, 4'-di-isocianato-3,3'-dimetildifenil, 3-metildifenilmetano-4, 4'-di-isocianato e di-isocianato de éter etílico, di-isocianatos cicloalifáticos tais como 2,4 - e 2,3-di-isocianatos de ciclohexano, 1-metil ciclohexil-2,4 - e 2,6-di-isocianatos e suas misturas e bis-(isocianatociclohexil) metano e tri-isocianatos tais como 2,4,6-tri-isocianatotolueno e 2,4, 4'-tri-isocianatodifenil éter.

[0067] De acordo com as modalidades, a composição de poli-isocianato compreende misturas de isocianatos. Por exemplo, uma mistura de

isômeros de di-isocianato de tolileno como as misturas disponíveis comercialmente de isômeros 2,4 e 2,6- e também a mistura de di- e poli-isocianatos superiores produzidos pela fosgenação de condensados de anilina/formaldeído. Essas misturas são bem conhecidas na técnica e incluem os produtos de fosgenação brutos que contêm misturas de polifenil poli-isocianatos com pontes de metileno, incluindo di-isocianato, tri-isocianato e poli-isocianatos superiores, juntamente com quaisquer subprodutos de fosgenação.

[0068] As composições de poli-isocianato preferidas da presente invenção são aquelas em que o poli-isocianato é um di-isocianato aromático ou poli-isocianato de maior funcionalidade em misturas brutas particulares de polifenil poli-isocianatos com pontes de metileno que contêm di-isocianatos, tri-isocianato e poli-isocianatos de maior funcionalidade. Polifenil poli-isocianatos com pontes de metileno (por exemplo, metileno difenil di-isocianato, abreviado como MDI) são bem conhecidos na técnica e possuem a fórmula genérica I em que n é um ou mais e no caso de misturas brutas representa uma média de mais de um. Eles são preparados por fosgenação das misturas correspondentes de poliaminas obtidas por condensação de anilina e formaldeído.



[0069] Outras composições de poli-isocianato adequadas podem incluir pré-polímeros terminados em isocianato produzidos através da reação de um excesso de um di-isocianato ou poli-isocianato de maior funcionalidade com um poliéster terminado em hidroxila ou poliéter terminado em hidroxila e produtos obtidos ao reagir um excesso de di-isocianato ou poli-isocianato de

maior funcionalidade com um poliol monomérico ou mistura de polióis monoméricos como glicol de etileno, trimetilolpropano ou butanodiol. Uma classe preferida de pré-polímeros terminados em isocianato são os pré-polímeros terminados em isocianato das misturas brutas de polifenil poli-isocianatos com ponte de metileno que contém di-isocianatos, tri-isocianatos e poli-isocianatos de maior funcionalidade.

[0070] De acordo com as modalidades, a composição reativa a isocianato é selecionada a partir de compostos reativos a isocianato que possuem átomos de hidrogênio ativos. Estes compostos reativos a isocianato podem ser selecionados dentre o grupo de compostos de monoamina/poliamina alifática e aromática, compostos de mono-ol/poliol poliéter e/ou poliéster aromático e alifático e suas misturas. Entre os poliéteres adequados em particular no presente documento estão os poliéteres de polialquileno.

[0071] Os compostos de mono-ol e/ou poliol adequados na presente invenção têm preferencialmente uma funcionalidade hidróxi nominal média de 1 a 8 e um peso molecular médio de 32 a 8000 g/mol. As misturas de monoóis e/ou polióis podem ser utilizadas também. Exemplos de tais monoóis são metanol, etanol, propanol, butanol, fenol, ciclohexanol, hidróxi acrilatos (por exemplo, HEMA, metacrilato de hidroxietila) e monoóis de hidrocarbonetos que têm um peso molecular médio de 32 a 6000 g/mol como monoóis alifáticos e de poliéter. Exemplos de polióis são etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, trimetilolpropano, sorbitol, sacarose, glicerol, etanodiol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, polióis aromáticos e/ou alifáticos com mais átomos de carbono do que esses compostos e com um peso molecular de até 8000 g/mol, polióis poliéster com um peso molecular médio de 200 a 8000 g/mol, polióis poliéter poliéster com um peso molecular médio de 200 a 8000 g/mol e polióis poliéter com um peso molecular médio

de 200 a 8000 g/mol. Esses monoóis e polióis estão disponíveis comercialmente. Exemplos úteis são o Daltocel[®] F555 e o Daltocel[®] F442, que são todos poliéter trióis da Huntsman, Voranol[®] P400 e Alcupol[®] R1610, que são polióis poliéter de DOW e Repsol[®], respectivamente, e Priplast[®] 1838 e 3196 que são polióis poliéster de alto peso molecular de Croda, e polioli Capa[®] 2043, um poliéster diol linear de peso molecular médio de cerca de 400 g/mol da Perstorp, e polióis K-flex[®] 188 e A308 que são polióis poliéster da King Industries que possuem um peso molecular de cerca de 500 e 430 g/mol respectivamente, e polióis poliéster aromáticos como Stepanpol[®] PH56 e BC180 que possuem pesos moleculares médios de cerca de 2000 g/mol e 600 g/mol respectivamente, e Neodol[®] 23E que é um mono-ol alifático da Shell. Mais preferidos são polióis poliéster e poliéter que têm um peso molecular médio de 200 a 6000 g/mol e uma funcionalidade nominal média de 1 a 8.

[0072] De acordo com as modalidades, a quantidade de compostos hidrofóbicos a serem adicionados na etapa de fornecimento de compostos hidrofóbicos que têm ao menos 1 grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato é tal que a quantidade de compostos hidrofóbicos é na faixa de 0,1 a 30%, preferencialmente de 0,1 a 20%, mais preferencialmente de 1 a 10% em peso calculado sobre o peso total da composição reativa que compreende a composição de poli-isocianato, todos compostos reativos a isocianato com átomos de hidrogênio reativos a isocianato, os compostos catalisadores, os compostos hidrofóbicos e mais aditivos opcionais (excluindo o solvente utilizado).

[0073] De acordo com as modalidades, os aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção têm compostos hidrofóbicos incorporados em sua estrutura porosa, os ditos compostos hidrofóbicos tendo antes da etapa de gelificação ao menos um grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato e sendo selecionados dentre siloxanos, preferencialmente polialquilsiloxanos (tais como Polidimetilsiloxanos (PDMS)), compostos que

têm cadeias de carbono alifáticas (longas) contendo 8 ou mais átomos de carbono (por exemplo, derivados de álcool/ácido graxo saturado/insaturado), compostos fluorados/perfluorados, Polietileno, Polipropileno, Polibutadieno e/ou poli-isopreno,...

[0074] De acordo com as modalidades, os catalisadores utilizados para promover uma formação de poliuretano e/ou poliureia e/ou poli-isocianurato (trimerização) na etapa de gelificação g) são tais que a relação de peso poli-isocianato/catalisador varia entre 1 e 50000. A relação de peso de poli-isocianato/catalisador preferida depende dos parâmetros de formulação, como por exemplo a quantidade/tipo de poli-isocianato utilizado, a quantidade/tipo de composto reativo a isocianato, a reação/temperatura de cura, o solvente utilizado, aditivos utilizados, o índice...

[0075] Catalisadores de poliuretano para uso nos métodos de preparação presentes incluem quaisquer desses catalisadores conhecidos na técnica para promover a reação de uretano e/ou ureia. Catalisadores adequados de uretano incluem aminas terciárias alifáticas e aromáticas como N, N-dimetilciclohexilamina, compostos organometálicos, especialmente compostos de estanho tais como octoato de estanho e dilaurato de dibutilestanho, sais de metais alcalinos.

[0076] Catalisadores de trimerização para uso no presente método de preparação incluem qualquer catalisador de trimerização de isocianato conhecido na técnica como sais e hidróxidos de amônia quaternária, hidróxidos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, alcóxidos e carboxilatos, por exemplo acetato de potássio e potássio 2-etilhexanoato, certas aminas terciárias e carboxilatos de metal não-básicos, por exemplo, octoato de chumbo e derivados de triazina simétrico. Especialmente os derivados de triazina são preferidos. Catalisadores preferidos específicos para uso no presente método são Polycat[®] 41 disponível por Abbott Laboratories e Dabco[®] TMR, TMR-2 e TMR-4 disponíveis a partir de Air Products.

[0077] Misturas de catalisadores de trimerização e catalisadores de uretano podem ser utilizadas em qualquer combinação. A composição do pacote de catalisador dependerá do perfil de reação desejada.

[0078] De acordo com as modalidades, a etapa de combinação das composições/compostos a), d) e) e opcionalmente b) e/ou c) e/ou f) no processo de produção dos aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção é realizada misturando ou simplesmente agitando o recipiente de reação ou mexendo lentamente a mistura a temperaturas na faixa de cerca de 10°C a cerca de 50°C, preferencialmente de 15 a 25°C, uma temperatura de cerca de ao menos 10°C abaixo do ponto de ebulição do solvente utilizado preferido. Preferencialmente, a mistura é deixada em repouso durante um certo período de tempo para formar um gel. Esse período de tempo varia de 1 minuto a várias semanas, dependendo do sistema e do tamanho e densidade do poro alvo. O gel resultante pode opcionalmente ser envelhecido também de algumas horas a várias semanas.

[0079] De acordo com as modalidades, a etapa de combinação da composição de poli-isocianato, composto catalisador (ou compostos catalisadores), solvente, compostos hidrofóbicos e, opcionalmente, a composição e aditivos reativos a isocianato é tal que uma **formulação de gelificação que compreende principalmente poli-isocianurato (PIR)** é alcançada. Para alcançar uma formulação de gelificação que compreende principalmente poli-isocianurato (PIR), o catalisador utilizado é selecionado dentre ao menos um catalisador de trimerização e a proporção isocianatos/reativos a isocianato (índice de NCO) é maior que 100, preferencialmente maior que 200, mais preferencialmente maior que 300.

[0080] De acordo com as modalidades, a etapa de combinação da composição de poli-isocianato, a composição reativa a isocianato, composto catalisador (ou compostos catalisadores), compostos hidrofóbicos, solvente e aditivos opcionais é de tal forma que uma **formulação de gelificação que**

compreende principalmente poliuretano (PUR) e/ou poliureia é alcançada. Para alcançar uma formulação de gelificação que compreende principalmente poliuretano/poliureia, o composto catalisador utilizado (ou os compostos catalisadores utilizados) é selecionado dentre ao menos um catalisador de poliuretano e a proporção isocianatos/reativos a isocianato (Índice NCO) é na faixa de 50 a 200, preferencialmente na faixa de 70 a 150, mais preferencialmente na faixa de 80 a 120.

[0081] De acordo com as modalidades, a etapa de combinação da composição de poli-isocianato, a composição reativa a isocianato, o composto catalisador (ou os compostos catalisadores), compostos hidrofóbicos, solventes e aditivos opcionais é de tal forma que uma **formulação de gelificação que compreende principalmente poli-isocianurato (PIR) e/ou poliuretano (PUR) e/ou poliureia** é alcançada.

[0082] De acordo com as modalidades, a etapa de remoção do solvente na etapa j) no processo de produção dos aerogéis/xerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da invenção é realizada por secagem do gel que compreende a rede porosa utilizando CO₂ supercrítico. Alternativamente, a etapa de secagem é realizada por evaporação dos solventes orgânicos presentes no gel por secagem de ar (sob pressão ambiente e temperatura ambiente até peso constante), secagem a vácuo, secagem em um forno a temperaturas elevadas, secagem em micro-ondas, secagem por radiofrequência, sublimação, liofilização ou qualquer combinação das mesmas.

[0083] A secagem supercrítica do gel para sintetizar um aerogel envolve colocar o gel preenchido com solvente em um recipiente de pressão de temperatura controlada e levar o recipiente a uma pressão acima da pressão crítica do solvente (por exemplo, preenchendo com gás nitrogênio ou bombeando solvente adicional). Nesse ponto, o recipiente é então aquecido acima da temperatura crítica do solvente. A pressão é então lentamente

liberada do recipiente, enquanto que uma temperatura constante é mantida. À pressão atmosférica e após um período de resfriamento o aerogel é removido do recipiente.

[0084] Antes da etapa de secagem supercrítica, o solvente de gelificação pode ser trocado por outro solvente mais adequado para secagem supercrítica, por exemplo, dióxido de carbono líquido, possivelmente através de um solvente intermediário, como acetona ou através de modificadores que contêm dióxido de carbono líquido.

[0085] De acordo com as modalidades, a etapa de secagem do gel que compreende poliuretano poroso e/ou poliureia e/ou monólitos de poliisocianurato ou partículas (remoção de solvente dos poros preenchidos de solvente) para produção de um xerogel orgânico à base de isocianato (super) hidrofóbico de acordo com a invenção é realizada pela evaporação do solvente orgânico presente no gel sob condições ambientes (por exemplo, a secagem por ar sob pressão ambiente até peso constante), secagem a vácuo, secagem em um forno a temperaturas elevadas, secagem em micro-ondas, secagem por radiofrequência ou qualquer combinação das mesmas. A etapa de secagem pode levar de 10 minutos a alguns dias, mas geralmente é inferior a 6 horas.

[0086] Antes da etapa de evaporação de solvente na síntese de xerogel o solvente de gel pode ser trocado por outro solvente, por exemplo, um solvente com uma maior pressão de vapor (ponto de ebulição menor) e/ou baixa tensão superficial.

[0087] De acordo com as modalidades, a etapa de secagem do gel que compreende poliuretano poroso e/ou poliureia e/ou monólitos de poliisocianurato ou partículas (remoção de solvente dos poros preenchidos de solvente) para produção de um criogel orgânico à base de isocianato (super) de acordo com a invenção é realizada pela remoção do solvente orgânico presente no gel sob condições de liofilização ou sublimação.

[0088] Antes da etapa de remoção do solvente na síntese de criogel o solvente de gel pode ser trocado por outro solvente mais adequado para condições de liofilização ou sublimação.

[0089] De acordo com as modalidades, os solventes a serem utilizados no método de preparação de acordo com a presente invenção podem ser selecionados dentre hidrocarbonetos, aromáticos, éteres dialquílicos, éteres cíclicos, cetonas, alcenoatos de alquila, hidrofluorcarbonetos alifáticos e cicloalifáticos, hidroclorofluorcarbonetos, clorofluorcarbonetos, hidroclorocarbonetos, aromáticos halogenados e éteres que contém flúor. Também podem ser utilizadas misturas de tais compostos.

[0090] Solventes adequados de hidrocarboneto incluem hidrocarbonetos alifáticos ou cíclicos inferiores tais como etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, ciclopentano, neopentano, hexano e ciclohexano.

[0091] Os éteres dialquílicos adequados para serem utilizados como solvente incluem compostos com 2 a 6 átomos de carbono. Como exemplos de éteres adequados podem ser mencionados éter dimetílico, metoxietano, éter dietílico, metoxipropano, éter metil-isopropílico, etoxipropano, éter etil-isopropílico, éter dipropílico, éter propil-isopropílico, éter di-isopropílico, éter metil-butílico, éter metil-isobutílico, éter metil-t-butílico, éter etil-butílico, éter etil-isobutílico e éter etil-t-butílico.

[0092] Os éteres cíclicos adequados incluem o tetra-hidrofurano.

[0093] Cetonas de dialquila adequadas para serem utilizadas como solvente incluem acetona e butanona.

[0094] Os alcenoatos de alquila adequados que podem ser utilizados como solvente incluem formato de metila, acetato de metila, formato de etila e acetato de etila.

[0095] Hidrofluorcarbonetos adequados que podem ser utilizados como solvente incluem hidrofluoroalcanos inferiores, por exemplo

difluorometano, 1,2-difluoroetano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, pentafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1, 1,2,2-tetrafluoroetano, pentafluorobutano, tetrafluoropropano e pentafluoropropano.

[0096] Hidroclorofluorcarbonetos adequados que podem ser utilizados como solvente incluem clorodifluorometano, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano, 1-cloro-2-fluoroetano e 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloroetano.

[0097] Clorofluorcarbonetos adequados que podem ser utilizados como solvente incluem triclorofluormetano, diclorodifluormetano, triclorotrifluoroetano e tetrafluorodicloroetano.

[0098] Hidroclorocarbonetos adequados que podem ser utilizados como solvente incluem 1- e 2-cloropropano e diclorometano.

[0099] Aromáticos halogenados adequados incluem o clorobenzeno e o diclorobenzeno.

[00100] Solventes aromáticos adequados incluem tolueno, benzeno, xilenos....

[00101] Éteres que contém flúor adequados para serem utilizados como solvente incluem éter bis-(trifluorometílico), trifluorometil difluorometil éter, metil fluorometil éter, metil trifluorometil éter, éter bis-(difluorometílico), fluorometil difluorometil éter, metil difluorometil éter, éter bis-(fluorometílico), 2,2,2-trifluoroetil difluorometil éter, pentafluoroetil trifluorometil éter, pentafluoroetil difluorometil éter, 1,1,2,2-tetrafluoroetil difluorometil éter, 1,2,2,2-tetrafluoroetil fluorometil éter, 1,2,2-trifluoroetil difluorometil éter, 1,1-difluoroetil metil éter, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroprop-2-il fluorometil etér.

[00102] Outro solvente adequado é o N-metil pirrolidona.

[00103] Os solventes preferidos para utilização no método de acordo com a presente invenção são diclorometano, acetona, n-pentano, acetato de etila, butanona, tetra-hidrofurano, clorobenzeno, triclorofluormetano (CFC

11), clorodifluorometano (HCFC 22), 1,1,1- trifluoro-2-fluoroetano (HFC 134a), 1,1- dicloro-1-fluoroetano (HCFC 141b) e suas misturas tais como as misturas HCFC 141b/CFC 11.

[00104] Outro solvente adequado é o dióxido de carbono líquido (CO₂). O dióxido de carbono líquido pode ser utilizado sob várias pressões (acima de 63 bar) e temperaturas. Dióxido de carbono subcrítico ou supercrítico também pode ser utilizado como solvente. O poder solvente do dióxido de carbono subcrítico ou supercrítico pode ser ajustado pela adição de modificadores adequados tais como metanol, etanol, acetona, HCFC 22, diclorometano em níveis de 0,1 a 50% em volume. No caso em que o dióxido de carbono líquido é utilizado como solvente, foi demonstrado ser vantajoso usar, como um poli-isocianato na preparação dos presentes aerogéis/xerogéis/criogéis, um pré-polímero terminado em isocianato fluorado produzido a partir de um poli-isocianato e um composto reativo a isocianato fluorado, como um monol ou diol fluorado.

[00105] Outros solventes adequados incluem hidrocarbonetos C1-C8 no estado subcrítico ou supercrítico. O poder solvente desses hidrocarbonetos C1-C8 subcríticos ou supercríticos pode ser ajustado como o uso de modificadores adequados.

[00106] Mais aditivos apropriados a serem utilizados no processo da presente invenção e mais métodos adequados de processamento são descritos em WO 95/03358, que é incorporado no presente documento por referência.

[00107] De acordo com **um terceiro aspecto** da invenção, vários usos e aplicações de xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos da presente invenção são descritos. Alguns exemplos são descritos a seguir.

[00108] Os xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção podem ser misturados nas composições de poli-isocianato e/ou poliol para utilização na preparação de espumas de poliuretano. A espumação posterior leva a espumas carregadas com partículas de

aerogel/xerogel/criogel à base de poli-isocianato sólido, que podem melhorar as propriedades físico/mecânicas, propriedades de isolamento térmico, propriedades de isolamento acústico e desempenho contra fogo das espumas resultantes. Este conceito também pode ser utilizado na preparação de outros tipos de espuma como a espuma termoplástica produzida através de um processo de extrusão.

[00109] Os xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção podem ser colados juntos com o uso de aglutinantes ou adesivos. Um bloco de material é então obtido, que consiste principalmente em xerogéis/aerogéis/criogéis. Os ditos blocos podem ser produzidos colocando as partículas/pós de xerogéis/aerogéis/criogéis em um molde e comprimindo-os com ou sem aumento de temperatura e opcionalmente sob atmosfera inerte para produzir um bloco de xerogel/aerogel/criogel compacto.

[00110] Os xerogéis /aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção podem ser combinados com outros materiais (por exemplo, preenchedores) para criar novos materiais compostos que têm propriedades de isolamento térmico melhoradas (valores λ mais baixos), propriedades de isolamento acústico melhoradas e/ou retardamento de fogo melhorado em comparação com compostos à base de isocianatos do estado da técnica.

[00111] Os xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção podem ser utilizados para fins de isolamento térmico, por exemplo, em painéis a vácuo.

[00112] Os xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção podem ser utilizados para isolamento térmico e/ou isolamento acústico. Por exemplo, para fazer um painel de isolamento acústico e/ou térmico, ou uma blindagem de isolamento térmico e/ou acústico adequada para encapsular objetos de formatos 3D complicados.

[00113] Além disso, a invenção descreve o uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção

como revestimentos protetores e/ou películas que requerem propriedades de impermeabilização (por exemplo, célula aberta flutuante/material respiratório). Para produzir tais revestimentos ou películas produzidos a partir de xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção, a composição de formação de gel g) é, por exemplo, derramada sobre uma superfície de interesse antes da gelificação e remoção de solvente subsequente.

[00114] Além disso, a invenção descreve o uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção como um sistema de filtro poroso (super) hidrofóbico para alcançar uma filtração seletiva.

[00115] Além disso, a invenção descreve o uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis (super) hidrofóbicos de acordo com a invenção para alcançar uma absorção/adsorção seletiva (por exemplo, captação de derramamento de óleo...).

[00116] As reivindicações independentes e dependentes definem características particulares e preferidas da invenção. As características das reivindicações dependentes podem ser combinadas com características das reivindicações independentes ou outras reivindicações dependentes, conforme apropriado.

[00117] As características, recursos e vantagens acima e outros da presente invenção irão se tornar evidentes a partir da descrição detalhada, considerada em conjunto com os exemplos anexos que ilustram os princípios da invenção.

EXEMPLOS

COMPOSTOS UTILIZADOS:

- Suprasec[®] 2085 (da Huntsman): um MDI polimérico com NCO = 30,5 e uma funcionalidade média de 2,9

- Dabco[®] K15 (da Air Products): uma solução de 75% em peso de octoato de potássio e 25% em peso de dietilenoglicol. O octoato de potássio é um catalisador de trimerização que promove a reação de poliisocianurato

- Acetona

- n-Pentano

- Mono aminopropil polidimetilsiloxano (MCR-A11 da Gelest, MW = 800 a 1000 g/mol)

- n-Butanol

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

[00118] - A densidade de xerogel ρ_x (em kg/m³) foi estimada dividindo a massa de partículas de xerogel (medida com uma balança analítica) pelo seu volume (medido com um calibrador).

[00119] - A porosidade de xerogel P (em %) foi estimada a partir da seguinte fórmula: $P=100x(1-\rho_x/\rho_s)$, com ρ_s sendo a densidade da rede sólida (presumida como em torno de 1200 kg/m³ para resinas PIR) e ρ_x sendo a densidade do xerogel

[00120] - O diâmetro dos poros foi estimado através de observação visual de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

EXEMPLO COMPARATIVO 1: SÍNTESE DE UM XEROGEL PIR NÃO HIDROFÓBICO

[00121] O xerogel foi preparado misturando os seguintes produtos químicos em um frasco de vidro:

1/ 0,5 g de solução catalisadora PIR (10% em peso de Dabco[®] K15 em acetona)

2/ 7,6 g de acetona

3/ 0,90 g de n-pentano

4/ 1 g de MDI polimérico (Suprasec[®] 2085)

[00122] O frasco foi então fechado e agitado por 6 segundos antes de ser deixado em repouso para reagir (reação PIR, índice de isocianato ~ 2562). Um gel foi formado após cerca de 1 hora e o envelhecimento foi realizado durante um total de 3 dias.

[00123] O frasco foi então aberto para deixar o solvente evaporar até um peso constante (~2 dias) para formar um xerogel.

[00124] A densidade do xerogel foi em torno de 120 kg/m³. A porosidade foi em torno de 90%. O diâmetro médio dos poros foi em torno de 5µm. O xerogel foi cortado em seu centro e uma gota de água colocada na superfície interna exposta foi prontamente absorvida pelo xerogel. Esse é um xerogel PIR não hidrofóbico.

EXEMPLO 1: SÍNTESE DE UM XEROGEL PIR SUPER-HIDROFÓBICO
DE ACORDO COM A INVENÇÃO COM UMA MOLÉCULA DE MONO
AMINOPROPIL POLIDIMETILSILOXANO (2% DE MASSA DE MDI)

[00125] O xerogel foi preparado misturando os seguintes produtos químicos em um frasco de vidro:

1/ 0,5 g de solução catalisadora PIR (10% em peso de Dabco[®] K15 em acetona)

2/ 7,6 g de acetona

3/ 0,90 g de n-pentano

4/ 1 g de MDI polimérico (Suprasec[®] 2085)

5/ 0,02 g de mono aminopropil polidimetilsiloxano (MCR-A11)

[00126] O frasco foi então fechado e agitado por 6 segundos antes de ser deixado em repouso para reagir (reação PIR, índice de isocianato ~ 2375). Um gel foi formado após cerca de 1 hora e o envelhecimento foi realizado durante um total de 3 dias.

[00127] O frasco foi então aberto para deixar o solvente evaporar até um peso constante (~2 dias) para formar um xerogel.

[00128] A densidade do xerogel foi em torno de 130 kg/m^3 . A porosidade foi em torno de 89%. O diâmetro médio dos poros foi em torno de $5 \mu\text{m}$. O xerogel foi cortado em seu centro e uma gota de água colocada na superfície interna exposta não foi absorvida. Pelo contrário, a gota rolou da superfície sem molhá-la. Esse é um xerogel PIR super-hidrofóbico.

EXEMPLO 2: SÍNTESE DE UM XEROGEL PIR SUPER-HIDROFÓBICO
COM MONO AMINOPROPIL POLIDIMETILSILOXANO (10% DE
MASSA MDI)

[00129] O xerogel PIR foi preparado misturando os seguintes produtos químicos em um frasco de vidro:

1/ 0,5 g de solução catalisadora PIR (10% em peso de Dabco® K15 em acetona)

2/ 7,6 g de acetona

3/ 0,90 g de n-pentano

4/ 1 g de MDI polimérico (Suprasec® 2085)

5/ 0,1 g de mono aminopropil polidimetilsiloxano (MCR-A11)

[00130] O frasco foi então fechado e agitado por 6 segundos antes de ser deixado em repouso para reagir (reação PIR, índice de isocianato ~ 1837). Um gel foi formado após cerca de 1 hora e o envelhecimento foi realizado durante um total de 3 dias.

[00131] O frasco foi então aberto para deixar o solvente evaporar até um peso constante (~2 dias) para formar um xerogel.

[00132] A densidade do xerogel foi em torno de 220 kg/m^3 . A porosidade foi em torno de 82%. O diâmetro médio dos poros foi em torno de $5 \mu\text{m}$. O xerogel foi cortado em seu centro e uma gota de água colocada na superfície interna exposta não foi absorvida. Pelo contrário, a gota rolou da superfície sem molhá-la. Esse é um xerogel PIR super-hidrofóbico.

EXEMPLO 3: SÍNTESE DE UM XEROGEL PIR SUPER-HIDROFÓBICO
COM MONO AMINOPROPIL POLIDIMETILSILOXANO (10% DE
MASSA MDI)

[00133] O xerogel PIR foi preparado misturando os seguintes produtos químicos em um frasco de vidro:

1/ 0,75 g de solução catalisadora PIR (10% em peso de Dabco® K15 em acetona)

2/ 6,92 g de acetona

3/ 0,84 g de n-pentano

4/ 1,5 g de MDI polimérico (Suprasec® 2085)

5/ 0,15 g de mono aminopropil polidimetilsiloxano (MCR-A11)

[00134] O frasco foi então fechado e agitado por 6 segundos antes de ser deixado em repouso para reagir (reação PIR, índice de isocianato ~ 1837). Um gel foi formado após cerca de 1 hora e o envelhecimento foi realizado durante um total de 3 dias.

[00135] O frasco foi então aberto para deixar o solvente evaporar até um peso constante (~2 dias) para formar um xerogel.

[00136] A densidade do xerogel foi em torno de 650 kg/m³. A porosidade foi em torno de 46%. O diâmetro médio dos poros foi abaixo de 500nm. O xerogel foi cortado em seu centro e uma gota de água colocada na superfície interna exposta não foi absorvida. Pelo contrário, a gota rolou da superfície sem molhá-la. Esse é um xerogel PIR super-hidrofóbico.

EXEMPLO 4: SÍNTESE DE UM XEROGEL PIR SUPER-HIDROFÓBICO
COM MONO AMINOPROPIL POLIDIMETILSILOXANO (10% DE
MASSA MDI)

[00137] O xerogel PIR foi preparado misturando os seguintes produtos químicos em um frasco de vidro:

1/ 1 g de solução catalisadora PIR (10% em peso de Dabco® K15 em acetona)

2/ 6,21 g de acetona

3/ 0,79 g de n-pentano

4/ 2 g de MDI polimérico (Suprasec® 2085)

5/ 0,2 g de mono aminopropil polidimetilsiloxano (MCR-A11)

[00138] O frasco foi então fechado e agitado por 6 segundos antes de ser deixado em repouso para reagir (reação PIR, índice de isocianato ~ 1837). Um gel foi formado após cerca de 1 hora e o envelhecimento foi realizado durante um total de 3 dias.

[00139] O frasco foi então aberto para deixar o solvente evaporar até um peso constante (~2 dias) para formar um xerogel.

[00140] A densidade do xerogel foi em torno de 600 kg/m³. A porosidade foi em torno de 50%. O diâmetro médio dos poros foi abaixo de 500nm. O xerogel foi cortado em seu centro e uma gota de água colocada na superfície interna exposta não foi absorvida. Pelo contrário, a gota rolou da superfície sem molhá-la. Esse é um xerogel PIR super-hidrofóbico.

EXEMPLO COMPARATIVO 2: SÍNTESE DE UM XEROGEL PIR NÃO HIDROFÓBICO

[00141] O xerogel foi preparado misturando os seguintes produtos químicos em um frasco de vidro:

1/ 0,5 g de solução catalisadora PIR (10% em peso de Dabco® K15 em acetona)

2/ 7,6 g de acetona

3/ 0,90 g de n-pentano

4/ 1 g de MDI polimérico (Suprasec® 2085)

5/ 0,02 g de n-butanol

[00142] O frasco foi então fechado e agitado por 6 segundos antes de ser deixado em repouso para reagir (reação PIR, índice de isocianato ~ 1305).

Um gel foi formado após cerca de 1 hora e o envelhecimento foi realizado durante um total de 3 dias.

[00143] O frasco foi então aberto para deixar o solvente evaporar até um peso constante (~2 dias) para formar um xerogel.

[00144] A densidade do xerogel foi em torno de 135 kg/m³. A porosidade foi em torno de 89%. O diâmetro médio dos poros foi em torno de 5µm. O xerogel foi cortado em seu centro e uma gota de água colocada na superfície interna exposta foi prontamente absorvida pelo xerogel. Esse é um xerogel PIR não hidrofóbico.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato hidrofóbico que tem propriedades repelentes de água, um ângulo de contato com água maior que 90° e que compreende uma estrutura de rede porosa reticulada produzida a partir de poliuretano e/ou poliisocianurato e/ou poliureia, e compostos hidrofóbicos ligados de forma covalente dentro da rede porosa, dito processo caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) prover uma composição de poli-isocianato, em que a composição é selecionada dentre isocianatos orgânicos, que contêm uma pluralidade de grupos de isocianato incluindo isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos, e/ou pré-polímeros terminados em isocianato produzidos através da reação de um excesso de um di-isocianato ou poliisocianato de maior funcionalidade com um poliéster terminado em hidroxila ou poliéter terminado em hidroxila; e

b) prover opcionalmente uma composição reativa a isocianato, e

c) prover opcionalmente ao menos um composto catalisador que promove uma formação de poliuretano e/ou poliureia e/ou poliisocianurato (trimerização), e

d) prover uma composição de solvente, e

e) prover compostos hidrofóbicos tendo solubilidade em água menor que 10 g/L a 20 °C, possuindo ao menos 1 grupo reativo a isocianato e nenhum grupo de isocianato, em que os ditos compostos são diferentes de b) e adequados para transmitir hidrofobicidade para os aerogéis/xerogéis/criogéis obtidos na etapa j), e

f) prover opcionalmente aditivos adicionais e, em seguida,

g) combinar as composições/compostos a), d), e) e opcionalmente b) e/ou c) e/ou f) para formar um gel que compreende uma

rede de poliuretano e/ou poliureia e/ou poli-isocianurato porosa reticulada que tem compostos hidrofóbicos ligados de forma covalente na rede, essa etapa é denominada etapa de “gelificação” e, então,

- h) remover opcionalmente espécies não reagidas e, depois,
- i) trocar opcionalmente o solvente e, então,
- j) secar (remoção do solvente) a rede porosa para obter o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato hidrofóbico que tem um ângulo de contato com água $>90^\circ$, determinado pelo método de gota de medição de ângulo de contato.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que aerogel/xerogel/criogel hidrofóbico tem propriedades super-hidrofóbicas e um ângulo de contato com água $>150^\circ$.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que aerogel/xerogel/criogel compreende:

- 50 a 99,9% em peso de poliuretano e/ou poli-isocianurato e/ou poliureia calculado sobre o peso seco total do aerogel/xerogel/criogel hidrofóbico, e

- 0,1 a 30% em peso de compostos hidrofóbicos, calculado sobre o peso seco total do aerogel/xerogel/criogel hidrofóbico.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que os ditos compostos hidrofóbicos são incorporados na estrutura porosa por meio de uma ligação de uretano e/ou ureia.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a estrutura de rede porosa reticulada de xerogel hidrofóbico tem as seguintes propriedades:

- porosidade: 20 a 99%,
- densidade: inferior a 800 kg/m^3 ,
- diâmetro médio dos poros: 0,1 nm a 1 mm.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que os compostos hidrofóbicos são selecionados dentre siloxanos, polialquilsiloxanos, polidimetilsiloxanos (PDMS), compostos que têm cadeias de carbono alifáticas que têm 8 ou mais átomos de carbono, derivados de álcool/ácido graxo saturado/insaturado, compostos fluorados/perfluorados, polietileno, polipropileno, polibutadieno e/ou poliisopreno.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade de compostos hidrofóbicos está na faixa de 0,1 a 30% em peso calculado sobre o peso total da composição de poli-isocianato na etapa a) + compostos reativos a isocianato na etapa b) + composto catalisador (ou compostos catalisadores) na etapa c) + compostos hidrofóbicos na etapa e) e outros aditivos na etapa f) e excluindo o solvente na etapa d).

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o gel obtido é um gel monolítico e o processo compreende adicionalmente, após a etapa de gelificação, uma etapa em que o gel obtido é opcionalmente quebrado ou triturado em partículas que têm dimensões menores.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende, após a etapa de gelificação, uma etapa em que o gel ou partículas monolíticas obtidas são envelhecidos.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a composição de poli-isocianato é selecionada dentre isocianatos orgânicos que contêm uma pluralidade de grupos isocianato que incluem isocianatos alifáticos, di-isocianato de hexametileno e, isocianatos aromáticos, di-isocianato de m- e p-fenileno, tolileno -2,4- e 2,6-di-isocianatos, difenilmetano-4,4'-di-isocianato.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a composição reativa a isocianato é selecionada dentre o grupo de compostos monoamina/poliamina alifáticos e aromáticos, compostos de mono-ol/poliol poliéter e/ou poliéster aromático e alifático e misturas dos mesmos, poliéteres, poliéteres de polialquilenos com uma funcionalidade hidróxi nominal média de 1 a 8 e um peso molecular médio de 32 a 8.000 g/mol.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de combinação das composições/compostos a), d) e e) e, opcionalmente, b) e/ou c) e/ou f) é realizada misturando ou simplesmente agitando o recipiente de reação ou agitando lentamente a mistura a temperaturas na faixa de 10 °C a 50 °C, ou ao menos a uma temperatura de ao menos 10 °C abaixo do ponto de ebulição do solvente utilizado na etapa d).

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o composto catalisador usado (ou os compostos catalisadores) é selecionado dentre ao menos um catalisador de trimerização selecionado dentre hidróxidos e sais de amônia quaternária, hidróxidos, alcóxidos e carboxilatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, acetato de potássio e 2-etil-hexoato de potássio, certas aminas terciárias e carboxilatos metálicos não básicos, octoato de chumbo e derivados de triazina simétricos e a proporção isocianatos/reativos a isocianato (Índice NCO) é >100, e em que o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato obtido é um poli-isocianurato (PIR) hidrofóbico que compreende xerogel/aerogel/criogel.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o composto catalisador usado (ou os compostos catalisadores) é selecionado a partir de ao menos um catalisador de poliuretano selecionado a partir de aminas terciárias alifáticas e aromáticas,

N,N-dimetilcicloexilamina, compostos organometálicos, compostos de estanho como octoato de estanho e dilaurato de dibutilestanho, sais de metais alcalinos e a proporção isocianatos/reativos a isocianato (índice de NCO) está na faixa de 50 a 200, e em que o aerogel/xerogel/criogel orgânico à base de isocianato obtido é um poliuretano (PUR) e/ou poliureia hidrofóbico que compreende xerogel/aerogel/criogel.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a etapa de remoção do solvente na etapa j) é executada secando-se o gel que compreende a rede porosa usando-se CO₂ supercrítico, alternativamente, a etapa de secagem é realizada evaporando-se os solventes orgânicos presentes no gel por secagem de ar (sob pressão ambiente e a temperatura ambiente até peso constante), secagem a vácuo, secagem em um forno a temperaturas elevadas, secagem em micro-ondas, secagem por radiofrequência, sublimação, liofilização ou qualquer combinação das mesmas.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que os solventes usados são selecionados dentre hidrocarbonetos, éteres dialquílicos, éteres cíclicos, cetonas, alcenoatos de alquila, hidrofluorcarbonetos alifáticos e cicloalifáticos, hidroclorofluorcarbonetos, clorofluorcarbonetos, hidroclorocarbonetos, aromáticos halogenados e éteres que contêm flúor e misturas de tais compostos.

17. Uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis hidrofóbicos obtidos pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que é como tal e/ou para a preparação de espumas e/ou para combinar com preenchedores e/ou para produzir materiais compostos, para alcançar materiais com propriedades de isolamento térmico e/ou acústico melhoradas, propriedades de impermeabilização, absorção/adsorção seletiva e/ou força mecânica melhorada.

18. Uso dos xerogéis/aerogéis/criogéis hidrofóbicos obtidos pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado por ser como revestimentos protetores e/ou películas que necessitam de propriedades de impermeabilização ou em sistemas de filtração seletiva.