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

(21) **PI 0710726-9 A2**

BRPI0710726A2

(22) Data de Depósito: 23/04/2007
(43) Data da Publicação: 31/01/2012
(RPI 2143)

(51) Int.Cl.:
C04B 12/04
C04B 35/16
C09K 8/56
C09K 8/57
B09C 1/00

(54) Título: AGLUTINANTES RESISTENTES A ÓLEO, À ÁGUA QUENTE E AO CALOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS E USO DOS MESMOS

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2006 DE 10 2006 018 938.8

(73) Titular(es): Epg(Engineered Nanoproducts Germany) AG

(72) Inventor(es): Helmut Schmidt, Murat Akarsu

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007003548 de 23/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/121972de 01/11/2007

(57) Resumo: AGLUTINANTES RESISTENTES A ÓLEO, À ÁGUA QUENTE E AO CALOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS E USO DOS MESMOS. A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um aglutinante compreendendo um heterocondensado de compostos de silício e compostos de metal ou compostos de boro, no qual um composto de silício hidrolisável tendo um grupo polimerizável não-hidrolisável, como um componente de Si, é misturado com água para formar um produto de hidrólise e em seguida um composto de metal ou composto de boro, o metal sendo selecionado de Al, Ga, In, Ti, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, é adicionado ao produto de hidrólise em algum momento dentro de 15 segundos a 15 minutos depois da mistura dos compostos de silício hidro- usáveis com a água. São obtidos heterocondensados homogêneos que, como aglutinantes, resultam em excelente estabilidade e resistência mecânica. Os aglutinantes são extraordinariamente adequados para consolidar formações geológicas e leitos de grânulos que são usados na produção de óleo e gás para manter limpas as cavidades.

PI0710726-9

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"AGLUTINANTES RESISTENTES A ÓLEO, À ÁGUA QUENTE E AO CALOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS E USO DOS MESMOS".**

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um aglutinante, ao aglutinante obtido a partir do mesmo, ao uso do mesmo e a moldes curados produzidos com o mesmo.

Os processos de sol-gel baseiam-se, via de regra, na hidrólise e condensação de alcóxidos, via de regra, em combinação com silanos. Esses processos são há muito conhecidos. Detalhes do processo de sol-gel são descritos, por exemplo, em C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nova Iorque, Sidney (1990). Um grande número de composições já foram investigadas. Ésteres ortossilícicos vêm sendo usados, por exemplo, há mais de 50 anos como aglutinantes para produtos refratários. Já em 1939, Schröder e Geffcken depositaram patentes para o revestimento de vidros por meio de processos de sol-gel. No decorrer das décadas, ficaram conhecidas muitas aplicações industriais de processos de sol-gel que, via de regra, concentram-se em aplicações na forma de camadas finas. Substancialmente com base no trabalho pioneiro de Schmidt et al., foram desenvolvidos os chamados materiais híbridos nos quais organoalcoxisilanos foram condensados junto com alcóxidos de outros elementos, que resultaram nos chamados materiais híbridos inorgânicos-orgânicos, tais como, por exemplo, (ormosil), (ormocer) ou (policeram).

Típico desses compostos é o fato de que eles usam os organoalcoxisilanos acima mencionados como membro de ligação à porção orgânica, uma vez que o silício é virtualmente o único elemento inorgânico que tem uma ligação silício-carbono estável nas condições ambientes. Funcionalizando a ligação, quaisquer funções orgânicas desejadas podem ser ligadas ao silício. Devido aos radicais hidrolisáveis do alcoxissilano, redes inorgânicas podem ser construídas por hidrólise e condensação. Por meio de variações do radical orgânico, virtualmente todas as funções que são conhecidas a partir da química orgânica podem ser introduzidas nos condensados.

Existem na literatura incontáveis publicações sobre este tipo de materiais híbridos. Os ormoceros também já se tornaram importantes industrialmente em grandes quantidades para revestir materiais, por exemplo como camadas duras e camadas de proteção contra corrosão. A ligação silício-oxigênio-silício constitui uma desvantagem intrínseca desses materiais. Devido a sua natureza, ele é sensível a bases. Consequentemente, virtualmente nenhum revestimento resistente a álcali pode ser preparado usando tais sistemas. Como mostraram as investigações, tais sistemas também são sensíveis à água, à pressão elevada e à temperatura elevada, muito particularmente em condições hidrotérmicas.

Como é bastante conhecido na literatura, uma segunda rede na forma de uma cadeia polimérica pode ser incorporada pelo uso de grupos funcionais polimerizáveis no silício se os grupos orgânicos polimerizáveis estiverem ligados uns aos outros. Além disso, também é possível adicionar monômeros orgânicos, que levam então a cadeias poliméricas orgânicas mais compridas. Tais materiais híbridos são chamados de polímeros IPN (redes poliméricas interpenetrantes), cf. por exemplo, Römpp Chemie Lexikon, 9º edição, página 2007. As redes interpenetrantes podem ou não ser covalentemente ligadas umas às outras. Neste último caso, uma mistura física está presente. Diferentes mecanismos de cura podem existir em tais materiais: em primeiro lugar, a condensação inorgânica na qual as ligações silício-oxigênio-silício são estabelecidas e, em segundo lugar, a ligação orgânica na qual se formam as cadeias poliméricas orgânicas. Se forem usados monômeros polifuncionais, também é possível criar redes orgânicas tridimensionais.

As cadeias poliméricas orgânicas tornam possível alterar as propriedades mecânicas dos materiais. Embora as ligações inorgânicas puras levem a materiais quebradiços, que requerem temperaturas acima do ponto de transformação (no caso de vidros) ou acima da temperatura de cristalização (no caso de materiais cerâmicos) para compactação, os materiais híbridos podem, via de regra, ser compactados até mesmo a temperaturas muito baixas entre 60 e 150°C.

Embora os materiais inorgânicos sejam muito estáveis a solventes orgânicos ou óleos, os materiais que são à base de cadeias poliméricas orgânicas tendem a intumescer ou pode ocorrer dissolução completa, particularmente a temperaturas relativamente altas. Ao contrário, existem muitos polímeros orgânicos que são muito estáveis a álcali. Isto significa que é possível obter um aperfeiçoamento na estabilidade a álcali pela incorporação de tais polímeros nas redes de silicato. No entanto, a dissolução fundamental da rede de silicato por ataque alcalino ou por ataque hidrotérmico não pode ser evitada. A ligação silício-oxigênio-silício é ademais reversível. Embora ela possa ser formada por condensação a partir de grupos SiOH com eliminação de água, ela pode sofrer uma reação relativamente rápida voltando aos grupos SiOH com clivagem da ligação, particularmente a pressões parciais altas de vapor de água e temperaturas altas.

No caso das propriedades descritas acima, tais materiais híbridos tendem a sofrer decomposição rápida sob condições hidrotérmicas, particularmente quando solventes orgânicos também estão presentes. Assim, por exemplo, investigações em autoclaves sob condições simuladas que correspondem, por exemplo, àquelas a uma altura de água de 1000 m em aglutinantes tendo em princípio uma composição similar, como foram propostas no documento US-B-6513592 por PDVSA para fixar depósitos contendo areia em formações contendo óleo mineral, mostraram que moldes contendo areia foram aglutinados com tais aglutinantes para resultar em corpos compactos que sofrem dissolução completa com muita rapidez nessas condições na autoclave. O processo de dissolução ocorre particularmente de forma rápida se for usada uma mistura de óleo mineral e água contendo sal. Isto pode ser interpretado significando que a água quente e a pressão alta destroem a ligação silicato e o óleo mineral bruto, que contém compostos muito diferentes, inclusive compostos agressivos, ataca ou dissolve os grupos orgânicos. Tais aglutinantes não são adequados para a consolidação de formações soltas, areias ou rochas, como é da maior importância na produção de óleo mineral.

Os aglutinantes mencionados nos documentos DE-A-19647368

e DE-A-102004004615 para esta aplicação mostram estabilidade melhorada mas em princípio também se decompõem em condições de autoclave de, por exemplo, 70°C a 7 MPa (70 bar).

O Pedido de Patente DE 102005002806.3 descreve um processo para a preparação de propantes consolidados em que um produto de hidrólise ou condensado de um organossilano, um silano hidrolisável e um composto de metal é usado como agente de consolidação. Estes mostram estabilidade à hidrólise e estabilidade à corrosão substancialmente melhoradas em condições hidrotérmicas, mas ainda é necessário aperfeiçoamento maior na estabilidade sob referidas condições térmicas e esta é uma exigência em vários casos para uma aplicação de acordo com o documento DE 102005002806.3.

Sabe-se na literatura que vidros têm a estabilidade à hidrólise aumentada pela incorporação de elementos dos terceiro e quarto grupos principais. Tais elementos são, por exemplo, alumínio, zircônio ou titânio. Boro, também, tem este efeito, assim como alguns elementos divalentes ou trivalentes, tais como, por exemplo, ferro, cálcio ou chumbo. Sabe-se que o titânio tem um efeito particularmente bom se o mesmo for incorporado como um chamado formador de rede na estrutura de vidro.

A tentativa de incorporar titânio por meio de hidrólise e condensação usuais, de forma homogênea ou em dispersão molecular em estruturas híbridas não pode no entanto ser realizada na prática devido às velocidades reacionais muito diferentes dos alcóxidos de titânio e organoalcoxissilanos. Com a adição de água, formam-se partículas nanoparticuladas, em alguns casos já cristalinas, que podem ser distribuídas na matriz (também uniformemente), mas que não são integradas na forma molecular ou oligomérica na rede. Conseqüentemente, o efeito da estabilidade a álcali não é atingido porque a porção de grupos Si-O-Ti continua baixa. Por conseguinte, tais materiais híbridos, dos quais pelo menos alguns são nanocompósitos, também foram substancialmente degradados no teste de autoclave e mostram apenas pouca atividade para a ligação estável das formações contendo areia em tais condições.

O objetivo era oferecer aglutinantes que são absolutamente estáveis sob as condições mencionadas acima e não apresentam fenômenos de degradação.

O objetivo de acordo com a invenção pode ser surpreendentemente atingido se o componente contendo metal ou boro for adicionado à sol correspondente ou solução correspondente imediatamente depois da hidrólise dos compostos de silício e do consumo associado da água molecular, antes de os compostos de silício hidrolisados começarem a condensar com eles mesmos e ter em portanto produzido novamente água molecular em uma quantidade suficiente para precipitar TiO_2 ou um outro óxido de metal correspondente. Os grupos reativos do componente contendo metal ou boro vão reagir com os grupos hidroxila resultantes dos compostos de silício sem hidrólise do componente contendo metal ou boro. Consequentemente, a distribuição homogênea, isto é, baixo peso molecular ou a dispersão molecular, dos componentes contendo metal ou boro na sol ou na solução é permitida e a formação de óxidos de metal ou óxidos de boro nanoparticulados, tais como TiO_2 depois da adição de água é prevenida ou mantida em um nível muito baixo. A evidência para a eficácia do processo de acordo com a invenção surge da circunstância de que, depois desta etapa, até mesmo a adição de um grande excesso de água, por exemplo 3 a 4 vezes a quantidade estequiométrica, não leva à precipitação ou formação de produtos ou partículas cristalinas. Isto pode ser demonstrado nos exemplos de acordo com a invenção mencionados abaixo, por exemplo, por PCS.

Por conseguinte, a invenção refere-se a um processo para a preparação de um aglutinante compreendendo um heterocondensado de compostos de silício e compostos de metal ou boro, em que A) pelo menos um composto de silício hidrolisável contendo um grupo polimerizável não-hidrolisável como um componente Si é misturado com água para formar um produto de hidrólise e em seguida B) pelo menos um composto de metal ou boro, o metal sendo selecionado de Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, é adicionado ao produto de hidrólise em algum momento entre 15 segundos a 15 minutos depois da mistura dos compostos de silício hidro-

lisáveis com a água.

Para a preparação do aglutinante contendo metal ou boro, são usados pelo menos um composto de silício e pelo menos um componente contendo metal ou boro, de preferência um componente contendo titânio. Em uma modalidade preferida, uma matriz orgânica que pode ser ligada por meio de reações de polimerização à matriz inorgânica compreendendo o composto de silício e o componente contendo metal ou boro também pode ser adicionada ao aglutinante. O processo de acordo com a invenção resulta surpreendentemente em aglutinantes contendo metal ou boro homogêneos, que quando usado para a produção de um molde, melhora substancialmente a resistência à corrosão do molde obtido. Além disso, a resistência à compressão dos moldes formados com o aglutinante pode ser melhorada em uma outra modalidade preferida através de uso de compostos de silício de cadeia longa, tais como, por exemplo, poli(alcoxissilanos) ou polialquilsiloxanos tendo grupos terminais reativos, a resiliência do molde resultando da formação de uma rede inorgânica de cadeia longa.

No processo de acordo com a invenção, forma-se um heterocondensado de compostos de silício e compostos de metal ou boro. Pelo menos um composto de silício hidrolisável tendo um grupo polimerizável orgânico não-hidrolisável é usado como o componente de Si. Também é possível usar dois ou mais destes compostos juntos. O grupo orgânico polimerizável pode ser qualquer grupo usual conhecido pelo especialista na técnica e pode sofrer polimerização consigo mesmo ou com um ou mais outros grupos polimerizáveis correspondentes. Aqui, a polimerização abrange na descrição muito geral policondensação e poliadição.

O pelo menos um composto de silício hidrolisável tendo um grupo polimerizável orgânico não-hidrolisável é, por exemplo, um composto da fórmula geral (I)

$$(Rx)_bR_cSiX_{4-b-c}\ (I)$$

em que os radicais Rx são iguais ou diferentes e representam grupos que não podem ser eliminados hidroliticamente e compreendem pelo menos um grupo polimerizável, os radicais R são iguais ou diferentes e re-

presentam grupos que não podem ser eliminados hidroliticamente, os radicais X são iguais ou diferentes e representam grupos que podem ser eliminados hidroliticamente ou grupos hidroxila, b tem o valor 1, 2 ou 3 e c tem o valor 0, 1 ou 2, a soma (b+c) sendo 1, 2 ou 3. Na fórmula (I), b é de preferência 1 e c é de preferência 0, de modo que o organossilano polimerizável da fórmula (I) é de preferência $(Rx)SiX_3$ ou $(Rx)R_cSiX_{3-c}$.

Exemplos adequados de grupos hidroliticamente cliváveis ou hidrolisáveis X são hidrogênio, halogênio (F, Cl, Br ou I, em particular Cl ou Br), alcóxi (por exemplo, C_{1-6}-alcóxi, tais como, por exemplo, metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi e n-butóxi, isobutóxi, secbutóxi ou tercbutóxi), arilóxi (de preferência C_{6-10}-arilóxi, tais como, por exemplo, fenóxi), alcarilóxi, por exemplo, benzoilóxi, acilóxi (por exemplo, C_{1-6}-acilóxi, de preferência C_{1-4}-acilóxi, tais como, por exemplo, acetóxi ou propionilóxi) e alquilcarbonila (por exemplo C_{2-7}-alquilcarbonila, tais como acetila). Também são adequados NH_2, amino mono- ou dissubstituído por alquila, arila e/ou aralquila, exemplos dos radicais alquila, arila e/ou aralquila sendo aqueles mencionados abaixo para R, amido, tais como benzamido, ou grupos aldoxima ou cetoxima. Dois ou três grupos X também podem ser ligados uns aos outros, por exemplo, no caso de complexos de Si-poliol com glicol, glicerol ou pirocatecol. Os referidos grupos podem opcionalmente conter substituintes, tais como halogênio, hidroxila ou alcóxi.

Os radicais hidrolisáveis X preferidos são halogênio, grupos alcóxi e grupos acilóxi. Radicais hidrolisáveis particularmente preferidos são grupos alcóxi, mais preferivelmente grupos C_{1-4}-alcóxi, em particular metóxi e etóxi.

Os radicais R que não podem ser eliminados hidroliticamente são, por exemplo, alquila, por exemplo C_{1-20}-alquila, em particular C_{1-4}-alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, secbutila e tercbutila, arila, em particular C_{6-10}-arila, tais como fenila e naftila, e grupos aralquila e alcarila correspondentes, tais como tolila e benzila, e grupos C_3-C_{12}-alquila cíclico e C_3-C_{12}-alquenila, tais como ciclopropila, ciclopentila e ciclohexila. Os radicais R podem ser substituintes usuais, por exemplo

halogênio, tal como cloro ou flúor e alcóxi. O radical R não tem grupo polimerizável. Radicais R preferidos são grupos alquila tendo de preferência 1 a 4 átomos de carbono, em particular metila e etila, e radicais arila, tais como fenila.

(Os radicais Rx compreendem pelo menos um grupo polimerizável por meio do qual é possível a reticulação do condensado que se forma uns com os outros ou com os monômeros ou oligômeros orgânicos opcionalmente adicionados.) Exemplos do grupo polimerizável são epóxido, tal como, por exemplo, glicidila ou glicidilóxi, hidroxila, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino opcionalmente substituído, amido, carboxila, alquenila, alquinila, acriloíla, acriloilóxi, metacriloíla, metacriloilóxi, mercapto, ciano, isocianato, aldeído, ceto, alquilcarbonila, anidrido de ácido e ácido fosfórico. Estes substituintes são ligados ao átomo de silício por meio de grupos de ponte divalentes, em particular grupos de ponte alquileno ou arileno, que podem ser interrompidos por oxigênio ou grupos -NH-. Os grupos de ponte contêm, por exemplo, 1 a 18, de preferência 1 a 8 e em particular 1 a 6 átomos de carbono. Os referidos grupos de ponte divalentes são derivados, por exemplo, dos radicais alquila ou arila monovalentes acima mencionados, também sendo possível que ocorra uma ligação dupla na cadeia. O grupo de ponte é de preferência um grupo alquileno, em particular um grupo propileno. O radical Rx de preferência tem um grupo polimerizável mas também pode ter mais de um grupo funcional. Grupos polimerizáveis preferidos por meio dos quais a reticulação é possível são vinila, acriloíla, acriloilóxi, metacriloila ou metacriloilóxi.

Exemplos preferidos de radicais Rx que não podem ser eliminados hidroliticamente e têm grupos polimerizáveis são alquenila, por exemplo, C_{2-20}-alquenila, em particular C_{2-4}-alquenila, tais como vinila, 1-propenila (alila), 2-propenila e butenila, alquinila, um radical glicidila ou um radical glicidilóxi-(C_{1-20})-alquileno, tal como um radical β-glicidiloxietila, γ-glicidiloxipropila, δ-glicidiloxibutila, ε-glicidiloxipentila, ω-glicidiloxihexila, e 2-(3,4-epoxiciclohexil)etila, a (met)acriloiloxi-(C_{1-6})-alquileno, por exemplo, (met)acriloiloximetila, (met)acriloiloxietila, (met)acriloiloxipropila ou

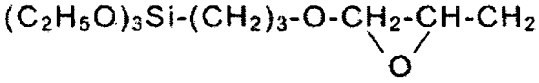
(met)acriloiloxibutila, e um radical 3-isocianatopropila. Radicais particularmente preferidos são γ-glicidiloxipropila, vinil e (met)acriloiloxipropila. Aqui, (met)acriloíla representa acriloila e metacriloila. Estes organossilanos funcionalizados também são chamados, por exemplo, de (met)acriloilsilanos, vinilsilanos, epoxissilanos, etc., de acordo com seus grupos funcionalizados.

Exemplos específicos são glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GPTS), γ-glicidiloxipropiltrietoxissilano (GPTES), 3-isocianatopropiltrietoxissilano, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS). Exemplos preferidos são vinilsilanos, acriloilsilanos e metacriloilsilanos, tais como viniltrietoxissilano, (met)acriloiloxialquiltrimetoxissilano e (met)acriloiloxialquiltrietoxissilano, em particular (met)acriloiloxipropiltrimetoxissilano e (met)acriloiloxipropiltrietoxissilano, (met)acriloiloxipropilmetildimetoxissilano, (met)acriloiloxietiltrimetoxissilano e (met)acriloiloxietilmetildimetoxissilano, metacriloiloxipropiltrimetoxissilano sendo particularmente preferidos.

Outros exemplos são:

$CH_2=CH\text{-}Si(OOCCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}SiCl_3$, $CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_4OCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OCH_3)_3$, $CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}Si(OOCCH_3)_3$, $CH_2=C(CH_3)COO\text{-}C_3H_7\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,

$(C_2H_5O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2$



Nas modalidades preferidas, um ou mais outros compostos de silício são usados como o componente de Si além do (a) pelo menos um composto de silício tendo um grupo polimerizável. Outros componentes de Si preferidos são (b) silanos hidrolisáveis tendo pelo menos um grupo orgânico não-hidrolisável e/ou (c) silanos hidrolisáveis sem grupos orgânicos não-hidrolisáveis.

O componente de Si opcional (b) é um organossilano sem grupo polimerizável. Exemplos são organossilanos da fórmula geral (II)

$$R_nSiX_{4-n} \quad (II)$$

em que os radicais R são iguais ou diferentes e representam

grupos que não podem ser eliminados hidroliticamente, os radicais X são iguais ou diferentes e representam grupos que podem ser eliminados hidroliticamente os grupos hidroxil e n tem o valor 1, 2 ou 3, de preferência 1 ou 2.

Exemplos de R e X, incluindo exemplos preferidos, correspondem aos exemplos acima mencionados para R e X na fórmula (I). Radicais R preferidos são grupos alquila tendo de preferência 1 a 4 átomos de carbono, em particular metila e etila, e grupos arila, tais como fenila. X é de preferência alcóxi.

Exemplos de organossilanos da fórmula geral (II) são compostos das fórmulas a seguir, os alquilsilanos e em particular metiltrietoxissilano sendo particularmente preferidos:

CH_3SiCl_3, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $C_2H_5SiCl_3$, $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si\text{-}C_3H_6\text{-}Cl$, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si(OH)_2$, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3SiOH$, $n\text{-}C_6H_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $n\text{-}C_8H_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2OCH_2CH_2O(CH_2)_3\text{-}Si(OC_2H_5)_3$,

Exemplos do componente de Si (c) são silanos hidrolisáveis sem grupos não-hidrolisáveis da fórmula geral (III)

SiX_4 (III)

em que os radicais X têm o significado acima, incluindo o significado preferido, para X na fórmula (I).

Exemplos dos silanos hidrolisáveis da fórmula geral (III) são $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(OC_3H_7)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCCH_3)_4$. Desses silanos hidrolisáveis, tetraetoxissilano é particularmente preferido.

Em uma modalidade particularmente preferida, tanto pelo menos um componente de Si (b) e um componente de Si (c) são adicionados além do componente de Si (a). Como um componente de Si, o componente de Si (a) isolado ou opcionalmente como uma mistura com o componente de Si (b) e/ou o componente de Si (c) é submetido à hidrólise pela adição de água.

Os compostos de silício particularmente de preferência usados são metacriloiloxipropiltrimetoxissilano (MPTS), tetraetoxissilano (TEOS),

metiltrietoxissilano (MTEOS) e viniltrietoxissilano (VTES), uma combinação destes compostos sendo usada como o componente de Si em uma modalidade particularmente preferida.

Foi surpreendentemente descoberto que é possível obter um outro aperfeiçoamento se polissiloxanos, tais como, por exemplo, poli(alcoxissilanos) ou polialquilsiloxanos ou poliarilsiloxanos correspondentes e co-polímeros dos mesmos forem usados como componente adicional. Também é possível usar polissiloxanos que não contêm grupos reativos. No entanto, polissiloxanos que têm pelo menos um grupo reativo, em particular um grupo terminal reativo, são de preferência usados. Polímeros IPN tendo ligações covalentes entre os polímeros interpenetrantes podem ser obtidos dessa maneira. No entanto, também podem ser obtidos polímeros IPN que são puramente fisicamente misturados.

Exsite uma grande variedade de poli(alcoxissilanos), polialquilsiloxanos e poliarilsilanos e co-polímeros dos mesmos tendo grupos terminais reativos. Em particular, tais polissiloxanos, especialmente polialquilsiloxanos, tendo grupos reativos ou grupos terminais encontram-se comercialmente disponíveis, por exemplo, na Gelest, Inc., Filadélfia. Exemplos do grupo reativo ou grupo terminal são vinila, hidreto, silanol, alcóxi, amino, epóxi, carbinol, metacrilato/acrilato, mercapto, acetóxi, cloreto e dimetilamino. Via os grupos reativos ou grupos terminais, os polissiloxanos podem ser incorporados na rede inorgânica e opcionalmente na matriz orgânica e reticulados. Se, por exemplo, forem usados polissiloxanos tendo grupos terminais silanol, o grupo silanol vai reagir com os grupos hidroxila dos silanos hidrolisados ou dos compostos de metal ou boro. Isto surpreendentemente aumenta ainda mais a resiliência ou resistência à compressão do molde.

Os polissiloxanos podem ser cíclicos, ramificados ou de preferência lineares. O grupo reativo pode estar presente na cadeia principal ou em uma cadeia lateral, mas é de preferência um grupo terminal. Naturalmente, também é possível que esteja presente mais de um grupo reativo, por exemplo, 2 ou mais grupos reativos. Um polissiloxano linear contém, por exemplo, de preferência 2 grupos terminais reativos. De preferência, polissi-

loxanos tendo grupos silanol, e alcóxi, em particular polissiloxanos tendo grupos terminais silanol, são usados como polissiloxanos tendo grupos reativos ou grupos terminais.

Exemplos de poli(alcoxissilanos), polialquilsiloxanos ou poliarilsiloxanos e co-polímeros dos mesmos são polidimetilsiloxanos, polidietilsiloxanos, polimetiletilsiloxanos, polidifenilsiloxanos e co-polímeros correspondentes que em cada caso contêm pelo menos um grupo reativo. Exemplos específicos são polidimetilsiloxanos tendo grupos terminais silanol ou tendo grupos terminais alcóxi, poli(dietoxissiloxanos) e polidimetoxissiloxanos.

O peso molecular dos polissiloxanos usados pode ser selecionado de uma ampla faixa dependendo do campo de uso, por exemplo, na faixa de 100 a 10 000 g/mol. Polissiloxanos tendo um peso molecular de 100 a 3500 g/mol são preferidos, mais preferivelmente 300 a 3000 g/mol, por exemplo 400 a 2000 g/mol. Também é possível usar polissiloxanos de peso molecular mais alto, por exemplo, tendo um peso molecular até 50 000 g/mol ou mais. Aqui, entende-se por peso molecular o peso molecular médio numérico.

A reação entre polissiloxanos e compostos de silício ou compostos de metal ou boro pode ocorrer na presença de um catalisador, por exemplo, ácido hexacloroplatínico, diacetato de dibutilestanho ou estanho-2-etilhexanoato, ou à temperatura elevada, por exemplo, 80°C, sem precisar hidrolisar os compostos de silício e/ou compostos de metal ou boro previamente.

Os silanos e polissiloxanos podem ser preparados por métodos conhecidos; cf. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" [Chemistry and Technology of the Silicones], Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Um composto adicional, em particular um composto hidrolisável, de um elemento selecionado do grupo principal III, do grupo principal IV, do subgrupo III e do subgrupo IV é usado como um outro componente para o heterocondensado. B e um metal desses grupos, em particular Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, são empregados para tanto. Por meio

desse componente, a resistência à corrosão dos moldes que podem ser produzidos usando o aglutinante é aumentada. Compostos hidrolisáveis de titânio, alumínio, zircônio, estanho e boro são particularmente preferidos, compostos de titânio sendo mais preferidos. Os compostos podem ser usados individualmente ou como uma mistura de dois ou mais destes elementos.

O composto de metal ou boro pode ser um composto da fórmula (IV)

MX_a (IV)

em que M é B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, X é como definido na fórmula (I), incluindo os exemplos preferidos, sendo possível substituir dois grupos X por um grupo oxo, e a corresponde à valência do elemento, sendo também possível que a seja maior que a valência de M quando forem usados ligante complexos ou que a seja menor que a valência de M quando forem usados ligante polidentados. A valência de M é via de regra 2, 3 ou 4. Opcionalmente, o composto da fórmula (IV) também compreende um com-traíon. Além dos substituintes mencionados na fórmula (I), X também pode ser sulfato, nitrato, um agente complexante, tal como, por exemplo, uma β-dicetona, um ácido carboxílico saturado ou insaturado ou um sal do mesmo, um ácido inorgânico ou um sal do mesmo e um amino álcool. O composto de metal ou boro é de preferência um composto hidrolisável. Alcóxidos de metal ou boro são de preferência usados.

Compostos de metal preferidos são os alcóxidos de Ti, Zr e Al, em particular de Ti. Compostos de metal adequados são, por exemplo, $Ti(OC_2H_5)_4$, Ti(O-n- ou i-$C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $TiCl_4$, Ti(O-i$C_3H_7)_2Cl_2$, ácido hexafluortitânico, $TiOSO_4$, diisopropoxibis(etilacetoacetato)titanato, poli(dibutil titanato), tetrakis(dietilamino)titânio, 2-etilhexóxido de titânio, bis(trietanolamina)diisopropóxido de titânio, cloreto de triisopropoxititânio, $Al(OC_2H_5)_3$, Al(O-sec-$C_4H_9)_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Zr(OC_3H_7)_4$, 2-etilhexóxido de zircônio, BCl_3, $B(OCH_3)_3$ e $SnCl_4$. É portanto possível usar compostos que compreendam ligantes complexos, tais como, por exemplo, acetilacetonato, acetoacetato de etil, acetoacetato de vinila, ácido metacrílico, ditiofos-

fato de dialquila, ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido oléico e ácido palmítico. Exemplos são $Zr(OC_3H_7)_2(OOC(CH_3)=CH_2)_2$, acetilacetonato de titânio, bis(pentanodionato) de óxido de titânio, $Ti(OC_3H_7)_3(OOC(CH_3)=CH_2)$ e $Ti(OC_2H_4)_3$(alilacetoacetato). Entre os compostos de metal, $Ti(O\text{-}iC_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, bis(trietanolamina)diisopropóxido de titânio e $Ti(OC_3H_7)_3(OOC(CH_3)=CH_2)$ são particularmente preferidos.

A proporção molar de átomos de Si de todos os compostos de Si usados para os átomos de metal e átomos de boro de todos os compostos de metal e boro acima mencionados usados pode ser escolhida em faixas amplas mas é de preferência 10:1 a 1:3 e mais preferivelmente 5:1 a 1:1.

Além dos referidos compostos de metal ou boro, compostos de metal adicionais podem ser usados. Exemplos de tais compostos de metal são compostos de metais formadores de vidro ou cerâmica, em particular compostos de pelo menos um metal do grupo principal V e/ou dos subgrupos II e V a VIII da Tabela Periódica dos Elementos. Estes são de preferência compostos hidrolisáveis de Mn, Cr, Fe, Ni e em particular V ou Zn. Por exemplo, compostos hidrolisáveis de elementos dos grupos principais I e II da Tabela Periódica dos Elementos, por exemplo, Na, K, Ca e Mg, também podem ser usados. Compostos hidrolisáveis dos lantanóides, tais como Ce, também podem ser usados. Estes são, por exemplo, compostos de metal da fórmula geral M'Xa, em que M' é um metal dos grupos principais I, II ou V ou dos subgrupos II e V a VIII da Tabela Periódica dos Elementos ou um lantanóide, e X e a são como definidos na fórmula (IV).

Em uma outra modalidade particularmente preferida, um composto puramente orgânico também é adicionado para que possa ser construída uma matriz orgânica adicional. Surpreendentemente, é possível obter uma resistência mecânica ainda mais aperfeiçoada pelo uso adicional de tal componente orgânico. Desta maneira, dois polímeros interpenetrantes, a saber o heterocondensado e um polímero puramente orgânico resultam depois da cura, de modo que são formados polímeros IPN, que foram descritos de um modo geral acima. Os polímeros interpenetrantes podem ser pu-

ramente fisicamente misturados, mas são de preferência covalentemente ligados uns aos outros.

Um ou mais monômeros, oligômeros ou polímeros orgânicos que em cada caso têm um ou mais grupos funcionais são usados para o componente orgânico. Também é possível usar uma mistura de dois ou mais destes monômeros, oligômeros ou polímeros. O componente orgânico de preferência compreende pelo menos dois grupos funcionais. Os grupos funcionais servem para a polimerização ou ligação dos componentes orgânicos, sendo possível que os referidos grupos funcionais sejam um grupo funcional ou grupos funcionais correspondentes. O componente é de preferência escolhido de modo que seja reativo com o grupo polimerizável do organossilano funcionalizado. Durante a cura, os grupos funcionais do componente orgânico também reagem com os grupos polimerizáveis do organossilano funcionalizado com formação de ligações covalentes.

Os monômeros, oligômeros ou polímeros orgânicos tendo pelo menos um grupo funcional são muito familiares para o especialista na técnica como precursores para a preparação de polímeros orgânicos e o especialista na técnica pode facilmente escolher os mesmos de maneira adequada dependendo das necessidades. Exemplos de grupos funcionais convenientes são ligações duplas C=C, grupos hidroxila, amino, carboxila, anidrido de ácido, epóxido e/ou isocianato. Outros exemplos são grupos cloreto de ácido, nitrila, isonitrila e grupos SH. Grupos funcionais preferidos são ligações duplas C=C, tais como grupos vinila, acriloíla e metacriloíla. Polímeros adequados tendo grupos funcionais livres são, por exemplo, poliisocianatos, resinas de melamina, poliésteres e resinas de epóxi.

Exemplos são acrilatos e metacrilatos mono-, bi- ou polifunctionais. O componente orgânico pode ser definido como compostos individuais ou misturas de compostos com diferentes graus de polimerização. Exemplos são dimetacrilato dietileno glicol (DEGMA), dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), metacrilato de bisfenol A glicidil (BisGMA), diacrilato de bisfenol A, dimetacrilato diuretano, dimetacrilato de uretano (UDMA), acrilatos Laromer® da BASF, Ebecryl®, triacrilato de pentaeritritil (PETIA), diacrilato de

hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol, resinas de epoxiacrilato, metacrilatos oligoméricos, tais como LR 8862, LR 8907 da BASF, ou uretano acrilatos oligoméricos, tais como UA 19T da BASF.

O componente orgânico é de preferência adicionado depois da adição do composto de metal ou composto de boro, mais preferivelmente depois do amadurecimento. Os monômeros, oligômeros ou polímeros acima mencionados tendo grupos acriloíla ou metacriloíla são de preferência usados se organossilanos funcionalizados tendo grupos (met)acriloila, (met)acriloilóxi ou vinila estiverem presentes no produto de hidrólise ou condensado.

A proporção em peso de todos os componentes inorgânicos usados, incluindo os grupos orgânicos presentes nos mesmos, para os componentes puramente orgânicos empregados, se eles forem usados, pode ser escolhida dentro de faixas amplas e é, por exemplo, 95:5 a 5:95 e de preferência 80:20 a 20:80, com base no aglutinante curado.

Pela adição do componente orgânico, é possível sintetizar polímeros IPN compreendendo polímeros interpenetrantes, a saber o hetero-condensado e o polímero puramente orgânico. No polímero IPN, os dois polímeros podem ser fisicamente misturados ou podem ser ligados um ao outro via ligações covalentes.

No processo de acordo com a invenção, o composto de silício hidrolisável é submetido a uma hidrólise no primeiro estágio misturando-se com água. Isto é efetuado em particular pelo processo de sol-gel. No processo de sol-gel, em geral os compostos hidrolisáveis são hidrolisados com água, opcionalmente na presença de catalisadores ácidos ou básicos. A hidrólise é de preferência efetuada na presença de catalisadores ácidos, por exemplo ácido clorídrico, ácido fosfórico ou ácido fórmico, a um pH, de preferência, de 1 a 3. A sol que se forma pode ser ajustada para a viscosidade desejada para o agente de consolidação por parâmetros adequados, por exemplo o grau de condensação, o solvente ou o pH. Maiores detalhes do processo de sol-gel podem ser encontrados no livro de Brinker e Scherer

mencionado acima.

No presente processo, usa-se de preferência um catalisador para a hidrólise, de preferência um ácido, tal como ácido clorídrico, ácido fosfórico ou ácido fórmico. Este catalisador está de preferência presente ou é dissolvido diretamente na água a ser usada.

Para a hidrólise e subsequente condensação, é possível usar quantidades estequiométricas de água, mas também quantidades menores ou maiores, por exemplo até 1,2 mol de água por mol dos grupos hidrolisáveis presentes. Usa-se de preferência uma quantidade subestequiométrica de água, com base nos grupos hidrolisáveis presentes. A quantidade de água usada para a hidrólise e condensação dos compostos hidrolisáveis varia de preferência de 0,1 a 0,9 mol e particularmente de preferência de 0,25 a 0,75 mol de água por mol dos grupos hidrolisáveis presentes. Resultados particularmente bons geralmente são obtidos com menos de 0,7 mol de água, em particular 0,45 a 0,65 mol de água por mol dos grupos hidrolisáveis presentes.

Aqui, por grupos hidrolisáveis presentes entende-se todos os grupos hidrolisáveis dos compostos de partida adicionados em conjunto, isto é, incluindo os compostos de metal ou boro que só são adicionados posteriormente. Como explicado abaixo, uma parte da água desejada pode ser opcionalmente adicionada em um momento posterior.

O processo de acordo com a invenção é um processo de dois estágios e baseia-se em particular na adição de tempo controlado do composto de metal ou boro. Como explicado acima, os silanos hidrolisáveis e os compostos de metal ou boro têm reatividades diferentes em relação à hidrólise e condensação e além disso os produtos de hidrólise são mais ou menos instáveis, de modo que a hidrólise é seguida de reações de condensação. Se, por exemplo, silanos hidrolisáveis e compostos de titânio forem hidrolisados simultaneamente, partículas de TiO_2 separadas são virtualmente inevitavelmente formadas, de modo que a maior parte do Ti não é incorporada ao condensado que se forma. O resultado disso é que não possível formar um co-condensado homogêneo.

De acordo com a invenção, foi surpreendentemente possível obter um heterocondensado homogêneo com propriedades substancialmente melhoradas se o pelo menos um composto de metal ou hidrolisável for adicionado em algum momento dentro de 15 segundos a 15 minutos depois da mistura do composto de silício hidrolisável com a água. De preferência, o tempo é de 20 segundos a 10 minutos, de preferência 30 segundos a 5 minutos e particularmente de preferência 45 segundos a 3 minutos depois da mistura.

A mistura do composto de silício hidrolisável com a água, que opcionalmente contém um catalisador, é efetuada quando a quantidade desejada total de água já foi adicionada ao composto de silício hidrolisável, ou vice-versa. A adição é efetuada via de regra em uma porção e o mais rápido possível (por exemplo menos de 20 segundos), de preferência de uma só vez, de modo que a adição é virtualmente instantânea (por exemplo menos de 5 segundos). Em um procedimento conveniente, o composto de silício hidrolisável e opcionalmente os outros componentes de Si são inicialmente introduzidos e em seguida a quantidade desejada de água é adicionada o mais rápido possível. De preferência, agitação é efetuada durante o processo de mistura.

No referido tempo, a adição do composto de metal e boro de preferência hidrolisável é iniciada, também de preferência com agitação. A adição é de preferência efetuada em uma porção e da mesma forma o mais rápido possível (por exemplo, menos de 1 minuto ou 30 segundos), de preferência de uma só vez (menos de 20 segundos, por exemplo cerca de 10 segundos). Sem se ater à teoria, presume-se que este controle do tempo da adição garanta que a adição do composto de metal ou boro ocorra quando a hidrólise do componente de Si tenha ocorrido substancialmente, embora as reações de condensação ainda não tenham ocorrido.

Com a adição de água ao composto ou compostos de silício hidrolisáveis, resultam uma fase aquosa e uma fase orgânica. Isto é indicado pela turvação da mistura reacional agitada. No ponto de transição, estas duas fases passam uma para a outra. Isto é freqüentemente indicado em

virtude do fato de a mistura reacional ficar transparente. Mesmo que a mistura reacional continue turva, por exemplo, devido aos polissiloxanos presentes, este ponto de transição é detectável.

A adição do composto de metal ou boro pode ser controlada de forma ainda precisa se a adição for efetuada bem próximo ao ponto de transição da mistura reacional. O momento em que o composto de metal ou boro hidrolisável é adicionado é por conseguinte de preferência imediatamente antes ou depois do ponto de transição, que naturalmente inclui o próprio ponto de transição. Imediatamente significa, por exemplo, menos de 3 minutos, de preferência menos de 1 minuto. Embora o ponto de transição possa ser predeterminado aproximadamente a partir das experiências preliminares, por motivos de conveniência, no entanto, uma adição depois do ponto de transição é via de regra mais razoável. Em uma modalidade particularmente preferida, o composto de metal ou boro é adicionado no momento em que foi atingido o ponto de transição.

O ponto de transição pode ser atingido mais rápido ou mais devagar dependendo das condições, tais como, por exemplo o tipo e a reatividade dos componentes de Si usados, ou do catalisador opcionalmente usado ou da quantidade de água usada. Nas modalidades preferidas, o ponto de transição é detectável cerca de 1 a 2 minutos depois da adição da água.

O aglutinante obtido pode ser usado como tal. Em uma modalidade preferida, o aglutinante é deixado amadurecer ou envelhecer sendo simplesmente deixado repousar, por exemplo, por pelo menos 1 hora e de preferência pelo menos 5 horas. Depois disso, ele pode ser usado para a aplicação desejada.

Foi também surpreendentemente descoberto que é possível obter um heterocondensado ainda mais homogêneo se os materiais de partida forem usados na forma não diluída, isto é, sem solventes. A hidrólise e condensação que ocorrem depois da adição de água e a subsequente adição do composto de boro ou metal são portanto realizadas de preferência sem adição de solvente. Deve ser levado em consideração que solventes podem se formar *in situ* durante as reações de hidrólise dos materiais de

partida, tais como os alcoolatos. A mistura reacional não é portanto, via de regra, livre de solventes à medida que a hidrólise progride mas é substancialmente menos diluída do que seria de acordo com a técnica anterior. Depois de completada a reação, por exemplo depois do amadurecimento acima, solvente pode ser adicionado, por exemplo para ajustar a viscosidade.

A quantidade desejada de água pode ser totalmente adicionada na etapa a). Em uma modalidade, uma parte da quantidade desejada pode ser adicionada somente depois da adição do composto de metal ou boro. Neste caso, ao invés de usar 100% da quantidade desejada de água como descrito acima na etapa a) para a hidrólise, por exemplo 90 a 20% e de preferência 70 a 30% da quantidade desejada de água são usados da maneira descrita acima. O restante da quantidade desejada é então adicionado, por exemplo, diretamente depois da adição do composto de metal ou boro hidrolisável ou de preferência depois do amadurecimento. Em uma outra modalidade, 100% da quantidade desejada de água descrita acima podem ser usados na etapa a) para a hidrólise e uma quantidade adicional de água pode ser adicionada depois da adição do composto de metal ou boro. Quantidades convenientes para a água adicional correspondem então às quantidades acima mencionadas para a etapa a). Também é possível adicionar mais água, especialmente depois de terminado o amadurecimento.

O componente de polissiloxano é de preferência inicialmente introduzido junto com os outros componentes de Si antes de a água ser adicionada. Ele também pode ser opcionalmente adicionado em um momento posterior. Os compostos de metal adicionais descritos acima são de preferência adicionados junto com o composto de metal ou boro da fórmula (IV).

Os componentes descritos são, como explicado acima, de preferência usados como tais, mas também podem ser opcionalmente diluídos em cada caso com um solvente. Os solventes também podem ser adicionados depois da preparação do aglutinante, por exemplo para ajustar a viscosidade. Opcionalmente, também é possível usar água adicional para este propósito, mas de preferência somente depois do amadurecimento. Com o uso de alcóxidos como compostos de partida, os álcoois correspondentes

são formados como subproduto. Aditivos usuais também podem ser adicionados conforme necessário ao aglutinante preparado. A reação de hidrólise/condensação geralmente ocorre a cerca da temperatura ambiente mas também pode ser realizada a temperaturas mais baixas ou mais altas. Geralmente, a reação é exotérmica de modo que ocorre aquecimento. Resfriamento pode ser opcionalmente efetuado.

Catalisadores térmicos ou fotolíticos para a polimerização também são de preferência adicionados ao aglutinante, de preferência iniciadores térmicos. Estes podem ser iniciadores iônicos ou iniciadores de radicais livres. O catalisador inicia a polimerização, com o resultado de que o aglutinante é curado ou reticulado. Estes catalisadores são conhecidos pelo especialista na técnica e este pode facilmente escolher os catalisadores adequados levando em consideração os componentes usados. Exemplos de iniciadores térmicos de radicais livres são peróxidos orgânicos, por exemplo diacil peróxidos, peroxidicarbonatos, alquil perésteres, alquil peróxidos, percetais, peróxidos de cetona e alquil hidroperóxidos, e compostos azóicos. Exemplos específicos são dibenzoil peróxido, Trigonox® 121, terc-butil perbenzoato, amil peróxi-2-etilhexanoato e azobisisobutironitrila. Um exemplo de um iniciador iônico que é adequado para a iniciação térmica é o 1-metilimidazol. Estes iniciadores são usados nas quantidades usuais conhecidas pelo especialista na técnica, por exemplo 0,01 a 5% em peso, com base no teor de sólidos totais do aglutinante.

Exemplos de outros solventes que podem ser usados são álcoois, de preferência álcoois alifáticos inferiores (C_1-C_8-álcoois), tais como metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol e 1-butanol, cetonas, de preferência dialquil cetonas inferiores, tais como acetona e metil isobutil cetona, éteres, de preferência dialquil éteres inferiores, tais como dietil éter, ou monoéteres de dióis, tais como etileno glicol ou propileno glicol, com C_1-C_4-álcoois, amidas, tais como dimetilformamida, tetrahidrofurano, dioxano, sulfóxidos, sulfonas ou butil glicol e misturas dos mesmos. Álcoois são de preferência usados. Também é possível usar solventes de alto ponto de ebulição; por exemplo, poliéteres tais como trietileno glicol, dietileno glicol dietil éter e te-

traetileno glicol dimetil éter. Em alguns casos, também são usados outros solventes, por exemplo, parafinas leves (éter de petróleo, alcanos e cicloalcanos), aromáticos, heteroaromáticos e hidrocarbonetos halogenados.

Outros aditivos convencionais são, por exemplo, corantes, pigmentos, reguladores da viscosidade e tensoativos. Para a preparação de emulsões do aglutinante, por exemplo, os emulsificantes estabilizantes usuais no caso de emulsões de silicone, tais como, por exemplo, Tween 80 e Brij 30 podem ser usados.

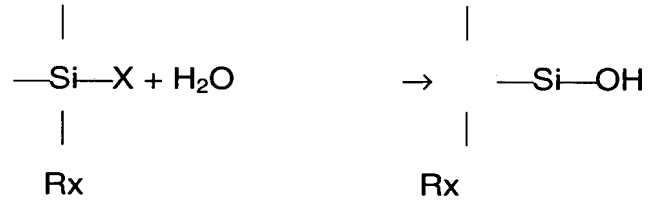
O aglutinante de acordo com a invenção que é obtido geralmente, está presente na forma livre de partículas como uma solução ou emulsão e é em particular livre de produtos ou partículas cristalinas. Em particular, ele é uma sol de aglutinante. Por meio de espectroscopia de fotocorrelação (PCS), foi possível mostrar que os aglutinantes obtidos nos exemplos não contêm substancialmente quaisquer partículas. Isso mostra que não são formadas partículas de TiO_2, como na técnica anterior, mas forma-se um heterocondensado homogêneo.

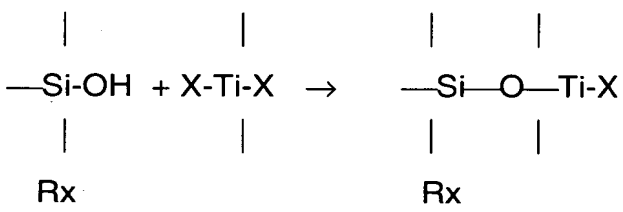
De acordo com a invenção, é por conseguinte oferecido um aglutinante que compreende um heterocondensado que é metalossiloxano ou um borossiloxano e que contém unidades heteroátomo de heteroátomos selecionados de B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, que são incorporados na estrutura principalmente de siloxano por meio de pontes de oxigênio, e unidades siloxano em que o átomo de silício tem um grupo polimerizável orgânico não-hidrolisável. Dependendo da valência, o heteroátomo é incorporado na estrutura principal de siloxano por meio de 2, 3 ou 4 pontes de oxigênio. Os heteroátomos de preferência usados são B, Al, Sn, Ti ou Zr, para que sejam formados boro-, alumino-, estano-, titano- ou zirconossiloxanos, titanossiloxanos sendo particularmente preferidos.

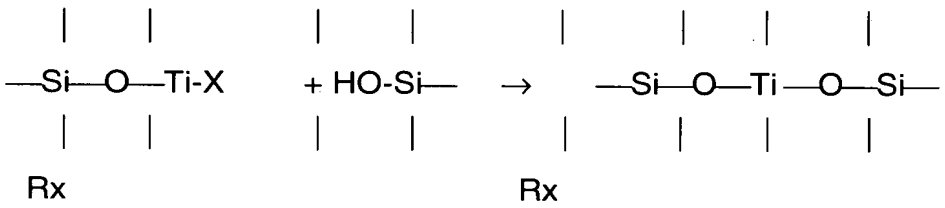
Pelo menos um dos átomos de Si ou todos os átomos de Si do esqueleto siloxano têm um grupo polimerizável orgânico não-hidrolisável. Os átomos de Si tendo um grupo polimerizável orgânico são ligados ao heterocondensado por meio de pelo menos uma ponte de oxigênio, de preferência 2 e particularmente de preferência 3 pontes de oxigênio. A estrutura exata

depende do componente de Si hidrolisável (a) que é usado no processo de acordo com a invenção. Se, além disso, os componentes de Si (b) e/ou (c) de acordo com as fórmulas (II) e (III) forem usados, o heterocondensado também compreenderá unidades siloxano correspondentes. O componente de Si (a) resulta em unidades siloxano tendo um átomo de silício que contém pelo menos um grupo não-polimerizável orgânico não-hidrolisável e que é ligado ao condensado por meio de 1 ponte de oxigênio, de preferência 2 e particularmente de preferência 3 pontes de oxigênio. O componente de Si (b) leva a unidades siloxano tetrafuncionais no heterocondensado, isto é, o átomo de Si é incorporado no esqueleto por meio de 4 pontes de hidrogênio.

A formação do heterocondensado pode ser ilustrada esquematicamente da maneira a seguir, sem levar em considerações as proporções ou distribuição, os radicais Rx representando o grupo polimerizável orgânico não-hidrolisável e X representando o grupo hidrolisável definido nas fórmulas acima:







As valências não-definidas no esquema podem indicar substituintes de acordo com as fórmulas acima, grupos OH ou pontes de oxigênio. Durante a cura, ligações covalentes podem ser estabelecidas na estrutura

principal inorgânica e opcionalmente com os componentes orgânicos adicionados por meio do grupo polimerizável Rx. Heterocondensados muito homogêneos em que os heteroátomos são homogeneamente distribuídos no condensado, isto é, em forma molecular dispersa, podem ser vantajosamente formados pelos processos de acordo com a presente invenção. Em contraste, os heteroátomos no processo de acordo com a técnica anterior condensam substancialmente uns com os outros de modo que, por exemplo, no caso de Ti, são substancialmente formadas partículas de TiO_2, além de um condensado de siloxano e não são obtidos heterocondensados homogêneos.

Uma outra vantagem importante dos aglutinantes obtidos é que eles estão presentes como uma sol ou solução mesmo depois de tempo relativamente longo e não formam gel. Portanto, os aglutinantes dos exemplos 1 a 4 gelificaram depois de apenas 1 a 2 dias, ao passo que os aglutinantes dos exemplos 5 e 6 ainda eram estáveis mesmo depois de 5 dias e não apresentaram formação de gel. A estabilidade das sóis de aglutinante é importante uma vez que aglutinantes gelificados não são mais úteis posto que misturação com o material respectivo não é mais possível. De acordo com a invenção, são obtidos aglutinantes estáveis e por conseguinte armazenáveis. Os condensados preparados pelos processos da técnica anterior gelificam depois de apenas um curto período de tempo, às vezes menos de 1 hora. Tais condensados são virtualmente inúteis como aglutinantes.

São obtidos aglutinantes estáveis em óleo, água quente e calor. Eles são adequados para a produção de moldes ou consolidação de materiais misturando-se o aglutinante com um material adequado, por exemplo, na forma de partículas, grânulos ou fibras, opcionalmente colocando-se o mesmo no formato desejado e em seguida curando-se o mesmo. O material a ser colocado pode ser selecionado, por exemplo, de metais, não-metais, vidro, cerâmico, carbono, óxidos, nitretos, carburetos, boretos, minerais, plásticos, fibras de plástico, fibras de vidro, fibras naturais, areia e materiais à base de madeira. Em uma modalidade preferida, o aglutinante de acordo com a invenção serve para consolidar grânulos inorgânicos, tais como, por

exemplo, areia. Para tanto, um leito de grânulos inorgânicos ou um outro material é misturado com o aglutinante e em seguida curado. A mistura pode ser efetuada de maneira usual, por exemplo misturando ou infiltrando o aglutinante no material a ser consolidado, por exemplo introduzido o mesmo por bombeamento.

A cura do aglutinante ou do molde é de preferência realizada termicamente fornecendo-se calor. Exemplos de catalisadores ou iniciadores adequados para este propósito foram mencionados acima. Um outro método de cura é fornecer catalisadores de condensação que resultam em mais reticulação dos grupos SiOH inorganicamente reticuláveis ou dos grupos metal-OH com formação de uma rede inorgânica. Catalisadores de condensação adequados para este propósito são, por exemplo, bases, mas também íons de fluoreto.

As propriedades dos materiais aglutinados usando um aglutinante também dependem das condições nas quais eles são curados. A cura também é chamada de pega. Via de regra, obtém-se um comportamento melhor se o processo de pega for efetuado aproximadamente nas mesmas condições em que os moldes ou formações de pegas forem usados ou estiverem presentes. Para aplicações a pressões e temperaturas elevadas, é portanto desejável também efetuar a preparação aproximadamente nas mesmas condições.

Por conseguinte, por exemplo, em alturas de água relativamente altas, condições hidrotérmicas estão presentes, isto é, uma temperatura elevada e uma pressão elevada, de modo que para aplicações em tais alturas de água é conveniente efetuar a pega também nas condições hidrotérmicas correspondentes, por exemplo, a temperaturas acima de 40°C e pelo menos 0,4 MPa (4 bar), ou diretamente no lugar de uso. Uma vantagem particular do aglutinante de acordo com a invenção é que ele pode ser curado ou pegado até mesmo em tais condições hidrotérmicas de modo que ele é particularmente adequado para aplicações nessas condições, por exemplo embaixo d'água.

A pega (cura) para tais aplicações é de preferência efetuada a

uma temperatura elevada e a uma pressão elevada, com base nas condições normais, isto é, a pressão é maior que 0,1 MPa (1 bar) e a temperatura é maior que 20°C. De preferência, o aglutinante é curado de acordo com as condições geológicas gerais do reservatório em que ele é usado, via de regra a temperaturas acima de 40°C e pressões de pelo menos 4 MPa (40 bar). Com o uso do componente orgânico, resistência mecânica melhorada e boa flexibilidade também são obtidas por formação do polímero IPN depois da pega.

Como, particularmente em condições hidrotérmicas, a pega de materiais com o aglutinante de acordo com a invenção previne parcialmente ou completamente um processo de compactação, o aglutinante pode fechar os poros com um volume grande. Isto pode ser evitado ou eliminado de preferência passando um meio sólido ou líquido no material que deve ser pegado e que foi misturado com o aglutinante, com o resultado de que a porosidade pode ser estabelecida da maneira desejada. A introdução é efetuada em particular antes ou durante a pega durante um certo período de tempo.

Os parâmetros para introdução por bombeamento, tais como duração, tempo, quantidade e taxa de fluxo da fase líquida ou gasosa, podem ser facilmente escolhidos pelo especialista na técnica de maneira adequada para estabelecer a porosidade desejada. A introdução pode ser efetuada, por exemplo, antes ou depois da cura parcial, a cura completa ocorrendo depois e/ou durante a introdução. Para introduzir um meio líquido ou gasoso, por exemplo, um solvente ou gás inerte, por exemplo, N_2, CO_2 ou ar pode ser bombeado com o resultado de que os volumes dos poros ficam lavados e os produtos reacionais são removidos. O meio líquido ou gasoso pode opcionalmente conter catalisadores e/ou componentes liberadores de gás ou sólidos dissolvidos.

O aglutinante de acordo com a invenção pode portanto ser usado para a formação de moldes ou para a consolidação de formações. Em particular, o aglutinante pode ser usado para a consolidação de formações geológicas e para a consolidação de leitos de grânulos, como os usados na produção de óleo e gás para manter as cavidades livres. O aglutinante tam-

bém é adequado para consolidar areias de fundição. Outros campos de uso para o aglutinante são a consolidação de arenitos friáveis na arquitetura ou na produção de forros de freio.

Devido a sua constituição química explicada acima, o aglutinante de acordo com a invenção permite uma consolidação rápida e eficaz de formações geológicas contendo óleo ou água, geralmente contendo areia. Além disso, foi descoberto que os aglutinantes são particularmente adequados para areias contaminadas, em particular areias poluídas com óleo, uma vez que o aglutinante pode migrar sob sujeira, em particular uma camada de óleo sobre a superfície inorgânica, e soltá-la. Este último tem o efeito adicional de que tais sistemas também são adequados para soltar gorduras e óleos de superfícies inorgânicas e, por exemplo, melhorar a descarga de tais substâncias dos interstícios de leitos de areia ou de formações geológicas. Também é possível realizar processos de ligação em areias contendo óleo e limpar tais areias removendo o óleo. O tratamento de areia contaminada com o aglutinante pode portanto ter uma função de consolidação ou limpeza ou pode ter ambas as funções.

Para tanto, o heterocondensado pode adicionalmente conter um componente que é oleofóbico e hidrofóbico, com o resultado de que o comportamento umectante de formações geológicas pode ser alterado. De preferência, um ou mais silanos da fórmula geral (V)

$Rf(R)_bSiX_{(3-b)}$ (V)

em que X e R são como definidos na fórmula (I), Rf é um grupo não-hidrolisável que tem 1 a 30 átomos de flúor ligados a átomos de carbono alifático e b é 0, 1 ou 2, são usados para o componente oleofóbico e hidrofóbico do heterocondensado como um componente de Si adicional para a preparação do heterocondensado. Estes compostos também chamados abaixo de fluorsilanos. O silano pode ser usado no processo de acordo com a invenção como um componente de Si adicional exatamente da mesma maneira descrita acima para os outros componentes de Si opcionais.

Na fórmula (V), Rf é de preferência um grupo alquil fluorado, por exemplo tendo 3 a 20 átomos de C, e exemplos são $CF_3CH_2CH_2$,

$C_2F_5CH_2CH_2$, n-$C_6F_{13}CH_2CH_2$, i-$C_3F_7OCH_2CH_2CH_2$, n-$C_8F_{17}CH_2CH_2$ e n-$C_{10}F_{21}$-CH_2CH_2. Exemplos preferidos de Rf são 1H,1H,2H,2H-perfluoroctil. Exemplos de fluorsilanos que podem ser usados são $CF_3CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$, $CF_3CH_2CH_2SiCl(CH_3)_2$, $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$, C_2F_5-CH_2CH_2-SiZ_3, n-C_6F_{13}-$CH_2CH_2SiZ_3$, n-C_8F_{17}-CH_2CH_2-SiZ_3, n-$C_{10}F_{21}$-CH_2CH_2-SiZ_3, em que Z = OCH_3, OC_2H_5 ou Cl; i-C_3F_7O-$CH_2CH_2CH_2$-$SiCl_2(CH_3)$, n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-$Si(OCH_2CH_3)_2$, n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-$SiCl_2(CH_3)$ e n-C_6F_{13}-CH_2CH_2-$SiCl(CH_3)_2$.

O aglutinante pode resultar em uma alteração no comportamento umectante de areias, de modo que ele serve de preferência como uma composição reguladora da umectação. Pode ser conveniente para tanto usar o aglutinante bastante diluído, por exemplo, tendo um teor de sólidos não superior a 10% em peso.

Seguem-se exemplos para explicar a invenção, mas que não se destinam a limitá-la de forma alguma.

Exemplo 1:

Preparação da batelada

11,85 g de MTEOS (6,65 mmol), 5,22 g de MPTS (21,02 mmol), 0,445 g de VTES (0,23 mmol) e 5,72 g de TEOS (27,47 mmol) são misturados, e uma mistura de 0,38 g de HCl a 37% e 2,34 g de água (0,13 mol) é adicionada com agitação. Tão logo o ponto de transição da sol é atingido em 1-2 minutos, 10,04 g de TPT (tetraisopropil titanato) (35,3 mmol) são adicionados à sol de uma só vez. Depois de agitar por uma noite, 2,54 g de água (0,141 mol) são adicionados em gotas à sol e a agitação continua por 30 minutos. Depois disso, uma mistura de acrilato compreendendo 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietileno glicol e 10,48 g de diacrilato de bisfenol A é adicionada. 0,56 g de Trigonox® 121 é então adicionado como um iniciador térmico.

Produção do Molde

A sol preparada é homogeneamente distribuída como "propantes", isto é, grãos de areia que são usados na produção de óleo mineral, em particular na produção offshore, em uma seringa de 20 ml e curada em condições de autoclave de 70°C a 70 bar por 16 horas.

A resistência à compressão do molde produzido foi de 4,5 MPa.

Exemplo 2

11,85 g de MTEOS (6,65 mmol), 5,22 g de MPTS (21,02 mmol), 0,445 g de VTES (0,23 mmol), 5,72 g de TEOS (27,47 mmol) e 8,4 g de poli(dietoxissilano) (20,5-21,5% de Si) são misturados, e uma mistura de 0,38 g de HCl a 37% e 2,91 g de água (0,162 mol) é adicionada com agitação. Tão logo o ponto de transição da sol é atingido em 1-2 minutos, 10,04 g de TPT (35,3 mmol) são adicionados à sol de uma só vez. Depois de agitar por uma noite, 3,2 g de água (0,178 mol) são adicionados em gotas à sol e a agitação continua por 30 minutos. Depois disso, uma mistura de acrilato compreendendo 8,26 g de diuretano dimetacrilato, 2,3 g de dietileno glicol dimetacrilato e 10,48 g de diacrilato de bisfenol A é adicionada. 0,32 g de Trigonox® 121 é então adicionado como um iniciador térmico. Um molde é produzido como no Exemplo 1.

A resistência à compressão do molde produzido foi de 4,3 MPa.

Exemplo 3

11,85 g de MTEOS (6,65 mmol), 5,22 g de MPTS (21,02 mmol), 0,445 g de VTES (0,23 mmol), 5,72 g de TEOS (27,47 mmol) e 3,77 g de polidimetilsiloxano tendo grupos terminais hidroxila (peso molecular de 400-700 g/mol) são misturados, e uma mistura de 0,38 g de HCl a 37% e 2,34 g de água (0,13 mol) é adicionada com agitação. Tão logo o ponto de transição da sol é atingido em 1-2 minutos, 10,04 g de TPT (35,3 mmol) são adicionados à sol de uma só vez. Depois de agitar por uma noite, 2,54 g de água (0,141 mol) são adicionados em gotas à sol e a agitação continua por 30 minutos. Depois disso, uma mistura de acrilato compreendendo 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietileno glicol e 10,48 g de diacrilato de bisfenol A foi adicionada. 0,32 g de Trigonox® 121 foi então adicionado como um iniciador térmico. O molde foi produzido como no Exemplo 1.

A resistência à compressão do molde produzido foi de 4,8 MPa.

Exemplo 4

11,85 g de MTEOS (6,65 mmol), 5,22 g de MPTS (21,02 mmol),

0,445 g de VTES (0,23 mmol), 5,72 g de TEOS (27,47 mmol) e 3,77 g de polidimetilsiloxano tendo grupos terminais hidroxila (peso molecular de 1500-2000 g/mol) foram misturados e uma mistura de 0,38 g de 37% a HCl e 2,34 g de água (0,13 mol) foi adicionada com agitação. 10,04 g de TPT (35,3 mmol) foram adicionados à sol de uma só vez 1-2 minutos depois da adição de HCl e água. Depois de agitar por uma noite, 2,54 g de água (0,141 mol) foram adicionados em gotas à sol e a agitação continuou por 30 minutos. Depois disso, uma mistura de acrilato compreendendo 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietileno glicol e 10,48 g de diacrilato de bisfenol A foi adicionada. 0,32 g de Trigonox® 121 foi então adicionado como um iniciador térmico. O molde foi produzido como no Exemplo 1.

A resistência à compressão do molde produzido foi de 5,9 MPa.

Exemplo 5

11,33 g de MPTS (45,6 mmol) e 5,65 g de polidimetilsiloxano tendo grupos terminais hidroxila (peso molecular de 400-700 g/mol) foram misturados e uma mistura de 0,122 g de HCla 37% e 1,18 g de água (66,6 mmol) foi adicionada com agitação. 10,04 g de TPT (35,3 mmol) foram adicionados à sol de uma só vez 1 minuto depois da adição de HCl e água e a agitação continuou por 2 horas. Depois disso, 1,53 g de água (85 mmol) foram adicionados em gotas. Depois de agitar por uma noite, uma mistura de acrilato compreendendo 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietileno glicol e 10,48 g de diacrilato de bisfenol A foi adicionada. 0,3 g de Trigonox® 121 foi então adicionado como um iniciador térmico. O molde foi produzido como no Exemplo 1.

A resistência à compressão do molde produzido foi de 8,2 MPa.

Exemplo 6

11,33 g de MPTS (45,6 mmol) e 3,76 g de polidimetilsiloxano tendo grupos terminais hidroxila (peso molecular de 1500-2000 g/mol) foram misturados e uma mistura de 0,136 g de HCl a 37% e 1,45 g de água (80,6 mmol) foi adicionada com agitação. 13,4 g de TPT (47,1 mmol) foram adicionados à sol de uma só vez 1 minuto depois da adição de HCl e água e a

agitação continuou por 2 horas. Depois disso, 1,88 g (0,105 mol) de água foram adicionados em gotas. Depois de agitar por uma noite, uma mistura de acrilato compreendendo 8,26 g de dimetacrilato de diuretano, 2,3 g de dimetacrilato de dietileno glicol e 10,48 g de diacrilato de bisfenol A foi adicionada. 0,3 g de Trigonox® 121 foi então adicionado como um iniciador térmico. O molde foi produzido como no Exemplo 1.

A resistência à compressão do molde produzido foi de 11 MPa.

O efeito do aglutinante de acordo com a invenção foi bastante evidente na experiência em autoclave. Embora os moldes aglutinados com um aglutinante comparativo que não tem a incorporação descrita do metal ou boro sofra perda drástica de resistência mecânica ou se desintegre em uma experiência de 12 horas, o aglutinante contendo titânio retém muito substancialmente sua resistência mecânica inicial, que pode variar entre cinco e 12 MPa co-dependendo do aglutinante, da quantidade e da porosidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um aglutinante compreendendo um heterocondensado de compostos de silício e compostos de metal ou compostos de boro, em que

A) pelo menos um composto de silício hidrolisável tendo um grupo polimerizável não-hidrolisável, como um componente de Si, é misturado com água para formar um produto de hidrólise e em seguida

B) pelo menos um composto de metal ou composto de boro, o metal sendo selecionado de Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, é adicionado ao produto de hidrólise em algum momento dentro de 15 segundos a 15 minutos depois da mistura dos compostos de silício hidrolisáveis com a água.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o tempo de adição do composto de metal ou composto de boro ser próximo ao ponto de transição, no qual a fase aquosa e a fase orgânica que são formadas na mistura dos compostos de silício hidrolisáveis com a água transformam-se em uma única fase.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o componente de Si e o composto de metal ou composto de boro, que são usados como materiais de partida, serem adicionados em um estado livre de solvente.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o composto de metal ou composto de boro ser adicionado de uma só vez.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de a água adicionada na etapa A) conter um catalisador.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o catalisador ser um ácido.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o aglutinante ser deixado amadurecer por pelo menos 1 hora depois da adição do composto de metal ou composto de boro.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de uma outra quantidade de água ser adicionada depois da adição do composto de metal ou composto de boro.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de o componente de Si compreender adicionalmente pelo menos um composto de silício hidrolisável selecionado de um silano hidrolisável tendo pelo menos um grupo orgânico não-hidrolisável e um silano hidrolisável sem grupos não-hidrolisáveis.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de ser adicionado pelo menos um polissiloxano tendo pelo menos um grupo reativo.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o polissiloxano ter pelo menos um grupo silanol ou um grupo alcóxi como um grupo reativo.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de um catalisador de polimerização ser adicionado ao aglutinante.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de um monômero, oligômero ou polímero orgânico que contém pelo menos um grupo funcional que é reativo com o grupo polimerizável do composto de silício hidrolisável ser adicionado ao aglutinante.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de o composto de metal ou composto de boro ser um composto de B, Al, Sn, Ti e Zr, Ti sendo preferido.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o composto de metal ou composto de boro ser um alcóxido de titânio, zircônio ou alumínio.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de a proporção molar de átomos de Si para átomos de metal e boro no aglutinante variar na faixa de 10:1 a 1:3.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 16, caracterizado pelo fato de ser adicionado um solvente ou pelo menos um outro aditivo.

18. Aglutinante compreendendo um heterocondensado que é um metalosilaxano ou borosiloxano e contém unidades heteroátomo de heteroátomos selecionados de B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, que são incorporadas na estrutura principal de siloxano via pontes de oxigênio, e unidades siloxano nas quais o átomo de silício tem um grupo polimerizável orgânico não-hidrolisável.

19. Aglutinante de acordo com a reivindicação 18, obtenível por um processo de acordo com as reivindicações 1 a 17.

20. Aglutinante de acordo com a reivindicação 18 ou 19, caracterizado pelo fato de ser uma sol de aglutinante.

21. Aglutinante de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 20, caracterizado pelo fato de o aglutinante ser livre de partículas.

22. Aglutinante de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 21, caracterizado pelo fato de ele compreender o heterocondensado como um componente inorgânico e monômeros, oligômeros ou polímeros orgânicos como um componente orgânico, para que seja formado um compósito inorgânico-orgânico como uma rede polimérica interpenetrante depois da cura.

23. Aglutinante de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a proporção em peso do heterocondensado e do componente orgânico, com base no aglutinante curado, ser de 95:5 a 5:95.

24. Aglutinante de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 23, caracterizado pelo fato de ele compreender um catalisador de polimerização que pode iniciar uma polimerização orgânica, um iniciador térmico sendo preferido.

25. Aglutinante de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de o heteroátomo ser selecionado de B, Al, Sn, Ti e Zr, um titanosiloxano sendo particularmente preferido.

26. Uso do aglutinante como definido em qualquer uma das reivindicações 18 a 25, para consolidar formações geológicas.

27. Uso do aglutinante como definido em qualquer uma das reivindicações 18 a 25, para consolidar grânulos inorgânicos.

28. Uso do aglutinante como definido em qualquer uma das reivindicações 18 a 25 para consolidar leitos de grânulos que são usados na produção de óleo e gás para manter limpas as cavidades.

29. Uso do aglutinante como definido em qualquer uma das reivindicações 18 a 25 para tratar areia contaminada.

30. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 26 a 29, em que o aglutinante é misturado com um leito de grânulos inorgânicos ou com a formação geológica e é termicamente curado.

31. Uso de acordo com a reivindicação 30, em que o aglutinante é infiltrado no leito ou na formação para misturação.

32. Molde compreendendo uma mistura de um aglutinante curado como definido em uma das reivindicações 18 a 25, e um material particulado ou fibroso, tal como grânulos inorgânicos.

33. Molde de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de ele ser poroso.

34. Molde de acordo com a reivindicação 32 ou 33, caracterizado pelo fato de o aglutinante curado ser um polímero IPN.

PI0710726-9

RESUMO

Patente de Invenção: **"AGLUTINANTES RESISTENTES A ÓLEO, À ÁGUA QUENTE E AO CALOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS E USO DOS MESMOS".**

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um aglutinante compreendendo um heterocondensado de compostos de silício e compostos de metal ou compostos de boro, no qual um composto de silício hidrolisável tendo um grupo polimerizável não-hidrolisável, como um componente de Si, é misturado com água para formar um produto de hidrólise e em seguida um composto de metal ou composto de boro, o metal sendo selecionado de Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y e La, é adicionado ao produto de hidrólise em algum momento dentro de 15 segundos a 15 minutos depois da mistura dos compostos de silício hidrolisáveis com a água.

São obtidos heterocondensados homogêneos que, como aglutinantes, resultam em excelente estabilidade e resistência mecânica. Os aglutinantes são extraordinariamente adequados para consolidar formações geológicas e leitos de grânulos que são usados na produção de óleo e gás para manter limpas as cavidades.