



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

**(11) BR 112013033456-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 25/06/2012

**(45) Data de Concessão:** 31/03/2020

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA FAZER UMA ESPUMA COMPÓSITA E PROCESSO PARA FAZER UMA ESPUMA DE POLIURETANO OU POLIISOCIANURATO COMPÓSITA

**(51) Int.Cl.:** C08J 9/35; C08J 9/14; C08G 101/00; C08K 7/24; C08L 75/04; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 29/06/2011 IT MI2011A001203.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

**(72) Inventor(es):** LUCA LOTTI; GIUSEPPE VAIRO; MICHAEL J SKOWRONSKI.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2012062225 de 25/06/2012

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/000861 de 03/01/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 26/12/2013

**(57) Resumo:** RESUMO PROCESSO PARA FAZER UMA ESPUMA COMPÓSITA E PROCESSO PARA FAZER UMA ESPUMA DE POLIURETANO OU POLIISOCIANURATO COMPÓSITA Partículas de aerogel são impregnadas com um líquido volátil. Espumas de polímeros orgânicos são feitos na presença das partículas de aerogel impregnadas. O líquido volátil se volatiliza durante o processo de espumação, resultando em uma espuma compósita na qual as partículas de aerogel são cheias com gás. As espumas compósitas têm condutividades térmicas excepcionalmente baixas. 1

"PROCESSO PARA FAZER UMA ESPUMA COMPÓSITA E PROCESSO PARA FAZER UMA ESPUMA DE POLIURETANO OU POLIISOCIANURATO COMPÓSITA"

[001] Esta invenção refere-se a um método para preparar espumas compósitas que contêm partículas de aerogel.

[002] Aerogéis são materiais ultra-leves tendo altas porosidades e alta áreas superficiais. Aerogéis são feitos em um processo de sol-gel. A maioria dos aerogéis são tipos de sílica, porém outros tipos, tais como aerogéis de carbono e alumínio também são conhecidos. Esses materiais são conhecidos como sendo excelentes materiais de isolamento térmico.

[003] Devido às suas baixas densidades, os aerogéis são altamente friáveis. Por este motivo, seu uso em aplicações de isolamento térmico tem sido grandemente restrito.

[004] Foi proposto incorporar aerogéis a materiais de espuma poliméricos, de maneira a formar um compósito que teriam excelentes propriedades de isolamento térmico. Entretanto, essas tentativas se apresentaram insatisfatórias em diversos aspectos.

[005] A patente U.S. nº 5.691.392 descreve espumas de polímeros que contêm um particulado disperso. Acredita-se que o particulado funcione como um agente nucleante de célula, melhorando propriedades de isolamento térmico reduzindo o tamanho das células na espuma. Aerogéis são mencionados como um dos diversos materiais particulados candidatos. O particulado é formado como uma dispersão em uma mistura de tensoativos. Esta mistura de tensoativo/particulado é misturada formando uma formulação que é então reagida com um poliisocianato na presença de um agente de sopro de maneira a

formar uma espuma de poliuretano.

[006] A patente U.S. nº 6.040.375 descreve espumas compósitas que contêm 10 a 90% em volume de um xerogel de sílica particulado e de 90 a 10% em volume de uma espuma plástica soprada. A espuma plástica poderá ser uma espuma de poliolefina ou uma espuma de poliuretano. Esta espuma compósita é feita rodeando um leito de partículas de aerogel com a espuma de plástico. Em uma exemplo, a patente U.S. nº 6.040.375 descreve encher um molde com partículas de aerogel de sílica, injetar uma composição de espuma de poliuretano no molde, e então curar a composição de espuma. Este processo não é facilmente adaptável a processos de extrusão de espuma ("extrusion foaming") ou espumação reativa que são operados em largas escalas industriais. Adicionalmente, os precursores de polímeros líquidos (no caso de uma espuma de poliuretano) ou o polímero fundido (no caso de uma espuma de poliolefina) poderão entrar e preencher os poros do aerogel. Este problema é descrito, por exemplo, no pedido de patente U.S. nº 2008/09287561. Quando isto ocorre, as características de isolamento térmico do aerogel chegam a se assemelhar às daquelas da própria espuma de polímero, e muita da vantagem de incorporar o aerogel à espuma é perdida.

[007] O pedido de patente U.S. nº 2008/0287561 descreve espumas sintáticas feitas de partículas de aerogel e um polímero orgânico. Para mitigar o problema do polímero fluindo para dentro dos vazios do aerogel, o pedido de patente U.S. nº 2008/0287561 descreve um método pelo qual as partículas de aerogel são revestidas antes de serem usadas para fazer a espuma sintática. O revestimento bloqueia as aberturas de poros e evita assim que o polímero fundido

preencha as partículas de aerogel, e desta maneira as propriedades térmicas benéficas das partículas de aerogel podem ser amplamente preservadas. Entretanto, esta abordagem adiciona custos de produção significativos e o controle de qualidade é problemático, uma vez que é difícil produzir revestimentos uniformes nas superfícies sem preencher os poros com um material de revestimento.

[008] WO 2007/146945 descreve uma abordagem diferente para fazer compósitos de aerogel/polímero. Nesta abordagem, um polímero previamente formado é impregnado com um sol-gel e secado para formar o aerogel dentro dos poros da espuma. Novamente, este processo requer muitas etapas de manufatura e não é facilmente adaptável a processos de extrusão de espuma reativa de larga escala.

[009] A patente U.S. nº 5.136.216 descreve compósitos de gelatina/aerogel feitas secando uma gelatina na presença de partículas de aerogel. Esses compósitos são reportados como tendo densidades na faixa de cerca de 80 - 160 kg/m<sup>3</sup> (10-80 libras/pé cúbico).

[010] O que é desejado é prover um processo pelo qual espumas de aerogel/polímero compósitas termicamente isolantes, de baixa densidade possam ser preparadas. O processo preferivelmente é facilmente adaptável a processos de extrusão de espuma e espumação reativa em larga escala.

[011] Esta invenção, em um aspecto, é um processo para fazer uma espuma compósita, compreendendo:

- a) impregnar partículas de aerogel porosas com um líquido volátil; e então
- b) formar um polímero orgânico na presença das partículas de aerogel porosas enquanto que volatilizando o líquido

volátil impregnado nas partículas de aerogel porosas, de maneira a formar uma espuma compósita tendo as partículas de aerogel acamadas dentro de uma matriz do polímero orgânico.

[012] O processo de formação da etapa b) poderá ser, por exemplo, um processo de extrusão de espuma, uma espumação reativa, ou qualquer outro processo de espumação no qual as condições de temperatura e pressão sejam tais que o líquido volátil impregnado nas partículas de aerogel poroso volatilize.

[013] Nesta invenção, o líquido volátil forma todo ou parte do agente de sopro para a espuma de polímero orgânico. Daí, o líquido volatilizado gera um gás sob as condições da etapa b), e este gás serve para expandir o polímero orgânico de maneira a formar a espuma. Antes de se expandir, acredita-se que o líquido volátil ocupe os poros das partículas de aerogel, e pelo menos parcialmente evite que o polímero orgânico ou precursores do polímero orgânico entrem naqueles poros. Quando o líquido volátil se volatiliza, os poros das partículas de aerogel ficam cheias de gás. Desta maneira, as partículas de aerogel mantêm sua baixa densidade e excelentes características térmicas, e é obtida uma espuma compósita de baixa densidade tendo excelentes propriedades de isolamento térmico.

[014] O processo é especialmente adequado para preparar espumas de poliuretano e/ou poliisocianurato, compreendendo:

- a) impregnar partículas de aerogel porosas com um líquido volátil e então; e
- b) formar uma mistura contendo as partículas de aerogel impregnadas e (1) pelo menos um composto de poliisocianato orgânico ou (2) uma mistura de pelo menos um poliisocianato

orgânico e pelo menos um material reativo com isocianato tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato, e reagir e espumar a mistura enquanto que volatilizando o líquido volátil de maneira a formar uma espuma compósita contendo o aerogel poroso acamado em uma matriz de uma espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato.

[015] Este processo forma espumas de poliuretano e/ou poliisocianurato que tenham baixas densidades e excelentes propriedades de isolamento térmico. O processo é facilmente realizado usando uma ampla gama de equipamentos e processos de espumação industriais, comumente disponíveis. O poliuretano e/ou poliisocianurato poderá ser uma espuma flexível (tendo uma resistência compressiva de menos que 50 kPa conforme medida de acordo com ASTM D1621), uma espuma semi-flexível (tendo uma resistência compressiva de cerca de 50 a 100 kPa) ou uma espuma rígida (tendo uma resistência compressiva acima de 100 kPa).

[016] Para os propósitos desta invenção, um "aerogel" é um sólido poroso tendo uma densidade de cerca de 30 a 300 kg/m<sup>3</sup>, uma porosidade de pelo menos 85% e uma área superficial de 400 a 1200 m<sup>2</sup>/g. Uma densidade preferida é de 30 a 200 kg/m<sup>3</sup>. Valores de densidade, para os propósitos desta invenção, são valores de densidade de partículas, ao invés de valores de densidade mássica, o que, para um particulado, são significativamente mais baixas. Uma porosidade preferida é de pelo menos 90% e uma porosidade mais preferida é de pelo menos 95%. Uma área superficial preferida é de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g. Um aerogel especialmente preferido tem uma densidade de 30 a 180 kg/m<sup>3</sup>, uma porosidade de pelo menos 90%, especialmente pelo menos 95%, e uma área

superficial de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g. O diâmetro de poro poderá ser de 1 a 50 nm, especialmente de 2 a 30 nm, conforme determinado pela curva de adsorção BJH em multipontos de nitrogênio ao longo de uma faixa de pressões relativas de 0,01 a 0,99.

[017] O aerogel é composto de um material sólido que (1) não é solúvel ou reativo com o líquido volátil ou polímero orgânico ou precursores do polímero orgânico sob as condições da etapa b) do processo. O aerogel poderá ser um material inorgânico tal como sílica, alumina, diversos carbetos, carbono, e assemelhados. Um aerogel inorgânico poderá ser de um tipo hidrofóbico, no qual a superfície seja tratada com um composto de silicone ou outro material para conferir uma superfície hidrofóbica. Isto poderá ser necessário em alguns casos para tornar as partículas de aerogel molháveis pelo líquido volátil para que o líquido volátil possa entrar nos poros das partículas de aerogel. O aerogel também poderá ser composto de um material orgânico tal como um aerogel de uretano, um aerogel de resorcinol-formaldeído, um aerogel de poliolefina, um aerogel de melamina-formaldeído, um aerogel de fenol-furfural, ou um aerogel de poliamida.

[018] Aerogéis de sílica são geralmente preferidos com base na disponibilidade, custo e geralmente propriedades adequadas. Aerogéis hidrofóbicos são especialmente preferidos. Aerogéis de sílica adequados estão comercialmente disponíveis da Cabot Corporation sob a designação comercial de Nanogel<sup>MR</sup>. Graus específicos de materiais Nanogel<sup>MR</sup> incluem, por exemplo, TLD 100, TLD 101, TLD 102, TLD 301, e TLD 302.

[019] Os aerogéis são comumente feitos em um processo de

sol-gel, no qual um gel contendo materiais precursores é formado e o solvente é removido à medida que os materiais precursores reagem com o material de aerogel. O solvente poderá ser removido sob condições supercríticas de temperatura e pressão. Em outros processos, o solvente é removido sob condições subcríticas; os materiais resultantes são frequentemente referidos como "xerogéis" mas, para os fins desta invenção, são considerados como sendo uma sub-classe englobada pela classe geral de materiais de aerogel. Métodos para formar aerogéis, incluindo xerogéis, são bem conhecidos e descritos, por exemplo, em EP 0 396 076, WO 92/03378 e patente U.S. nº 6.040.375, dentre outras referências.

[020] O aerogel estará na forma de um particulado. O particulado adequadamente tem um diâmetro de partícula médio de pelo menos 0,1 micron, preferivelmente pelo menos 1 micron e mais preferivelmente pelo menos 10 micra, até 20 mm, preferivelmente até 10 mm, e ainda mais preferivelmente até 5 mm.

[021] O líquido volátil é um material ou mistura de materiais que seja líquido à temperatura ambiente e 1 atmosfera de pressão, e que tenha um ponto de ebulição de até 100°C a 1 atmosfera de pressão. A temperatura de ebulição preferivelmente é de pelo menos 40°C e preferivelmente não maior que 80°C ou, ainda mais preferivelmente, não maior que 65°C. O líquido volátil não deverá ser um solvente do material de aerogel, ou ser reativo com o mesmo sob as condições das etapas a) ou b) do processo. O líquido volátil também não deverá ser um precursor de polímero ou reativo com o(s) precursor(es) do polímero e/ou com o polímero orgânico



sob as condições da etapa b) do processo. Em concretizações onde o polímero orgânico seja um poliuretano e/ou um poliisocianurato, o líquido volátil preferivelmente estará livre de grupos isocianato, e de grupos que sejam reativos com grupos isocianato sob as condições da etapa b) do processo.

[022] Líquidos voláteis adequados incluem diversos hidrocarbonetos, hidrofluorcarbonetos, hidroclorofluorcarbonetos, dialquil éteres, alquil ésteres e outros compostos que sejam úteis como agentes de sopro físicos para produzir polímeros orgânicos celulares. Exemplos específicos incluem, por exemplo, quaisquer dos isômeros de butano, pentano, hexano, heptano ou octano; cicloalcanos tendo 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarbonetos aromáticos ou hidrocarbonetos aromáticos substituídos tendo até 10 átomos de carbono, hidrofluorcarbonetos tais como HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc e assemelhados, diversos hidroclorofluorcarbonetos e hidrofluorcarbonetos, cloreto de metileno, 1,2-dicloroetano, éter dietílico, formato de metila, e assemelhados.

[023] Em muitos casos, o aerogel poderá ser impregnado com o líquido volátil simplesmente misturando-os um com o outro a uma temperatura abaixo da temperatura de ebulição do líquido volátil. Suficiente do líquido volátil deverá ser provido para preencher os poros das partículas de aerogel; por este motivo, é preferido impregnar as partículas de aerogel com pelo menos um volume do líquido igual ao volume de poros das partículas de aerogel. Uma quantidade maior do líquido volátil poderá ser usada para formar uma dispersão das partículas de aerogel impregnadas em uma quantidade em

excesso do líquido volátil. Com ligeira agitação, o líquido volátil entra nos e preenche os poros das partículas de aerogel.

[024] Uma espuma de polímero orgânico é preparada na presença das partículas de aerogel porosas impregnadas assim formadas. O método para formar a espuma não é particularmente crítico, contanto que a espuma seja formada sob condições de temperatura e pressão suficientes para volatilizar o líquido volátil que esteja impregnado nas partículas de aerogel porosas. Em geral, o processo de espumação é selecionado em vista do tipo de polímero e do produto de espuma particular sendo manufaturado. Processos de espumação reativa e processos de extrusão de espuma são de particular interesse. Outros processos de espumação tais como espumação intra-molde também são úteis.

[025] Em uma reação de espumação reativa, o polímero orgânico é produzido e espumado em uma única etapa pela reação de um ou mais materiais precursores de baixo peso molecular na presença de um agente de sopro. Nesta invenção, o líquido volátil impregnado nas partículas de aerogel forma toda ou parte do agente de sopro. Um outro agente de sopro poderá ser usado adicionalmente a este líquido volátil impregnado. O outro agente de sopro poderá ser um tipo físico (endotérmico) que volatiliza sob as condições do processo de espumação, ou um tipo químico (exotérmico) que se decompõe ou de outra maneira reage de maneira a produzir um gás que seja batido para dentro do(s) precursor(es) de polímero de maneira a produzir uma espuma que subsequentemente cure de maneira a formar a espuma de polímero orgânico.

[026] Espumas de poliuretano e/ou poliisocianurato estão

entre as espumas de polímeros orgânicos que poderão ser produzidas de acordo com esta invenção. Os precursores de polímero usados para produzir espumas de poliuretano incluem pelo menos um poliisocianato orgânico com pelo menos um material reativo com isocianato que tenha dois ou mais grupos reativos com isocianato. Uma espuma de poliisocianurato poderá ser feita polimerizando apenas um composto de poliisocianato orgânico, mas mais tipicamente um material reativo com isocianato tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato também é usado. Para os propósitos desta invenção, uma espuma de "poliuretano" é uma feita reagindo um poliisocianato orgânico com um material reativo com isocianato a um índice de isocianato de 150 ou menos; uma tal espuma conterá grupos uretano e/ou uréia, e poderá conter outros grupos formados pela reação de um grupo isocianato, tal como biureto, alofanato, ou mesmo uma pequena quantidade de grupos isocianurato. Uma espuma de "poliisocianurato", para os propósitos desta invenção, é uma espuma feita polimerizando apenas um poliisocianato orgânico ou reagindo um poliisocianato orgânico com um material reativo com isocianato a um índice de isocianato de 150 ou mais. Uma espuma de poliisocianurato contém grupos isocianurato (que resultam da reação de trimerização de compostos contendo isocianato) e mais tipicamente irão conter grupos uretano e/ou uréia. Espumas de poliisocianurato também poderão conter outros grupos tais como biureto ou alofanato que são formados pela reação de um grupo isocianato. Espumas de poliisocianurato são quase sempre produzidas na presença de um catalisador de trimerização que promova fortemente a reação de trimerização que forma os grupos isocianurato.

[027] Em certas concretizações desta invenção, uma espuma de poliuretano e/ou um poliisocianurato é feita realizando a reação de formação de espuma na presença das partículas de aerogel impregnadas. Em algumas concretizações, os diversos precursores de polímeros (materiais de poliisocianatos orgânicos ou materiais reativos com isocianato, caso os haja) são misturados, a mistura resultante é combinada com as partículas de aerogel impregnadas, e curadas na presença de tais partículas de maneira a formar a espuma compósita. Em outras concretizações, as partículas de aerogel impregnadas são dispersas em um ou mais dos materiais precursores de polímero e a dispersão resultante é misturada com os materiais precursores de polímero restantes de maneira a formar uma mistura de reação que subsequentemente cure para formar a forma compósita. As últimas concretizações são adaptáveis a muitos processos de espumação comerciais nos quais os precursores de polímero sejam postos em contato em duas ou mais correntes a uma cabeça de mistura e então liberadas para um molde ou calha onde ocorrerá a reação de espumação. Em tais concretizações, as partículas de aerogel impregnadas são tipicamente misturadas com um ou mais materiais reativos com isocianato de maneira a formar uma composição reativa com isocianato plenamente ou parcialmente formulada. Esta composição reativa com isocianato é então misturada com o poliisocianato orgânico e opcionalmente outros componentes da formulação formadora de espuma e deixada curar, tipicamente misturando as correntes através de uma cabeça misturadora e liberando as conforme antes. Também é possível em um tal processo dispersar as partículas de aerogel impregnadas no poliisocianato, ou dispersar parte das

partículas de aerogel impregnadas no poliisocianato e parte das partículas de aerogel impregnadas em um ou mais materiais reativos com isocianato. Alternativamente, as partículas de aerogel poderão ser postas em contato na cabeça de misturação como uma terceira corrente e misturadas simultaneamente ou quase simultaneamente com os materiais reativos com isocianato e o(s) poliisocianato(s).

[028] A reação do poliisocianato orgânico com o material reativo com isocianato é frequentemente exotérmica. O calor liberado em tal reação exotérmica é em alguns casos suficiente para volatilizar o líquido volátil contido nos poros de aerogel. Caso necessário, calor adicional poderá ser aplicado à mistura de reação para volatilizar o líquido volátil bem como para conduzir a cura dos precursores de polímero.

[029] A etapa de cura poderá ser realizada em um molde ou na cavidade de um produto que deva ser isolado. Em tais casos, a mistura de reação contendo as partículas de aerogel impregnadas é convenientemente liberada ou transferida para o molde ou cavidade onde ela reage e se expande. Este método é particularmente útil para produzir isolamentos rígidos ou semi-rígidos nas paredes de eletrodomésticos tais como freezers, refrigeradores, aquecedores de água, canos pré-isolados, conveses de e cascos de navios, ventiladores, garrafas térmicas e produtos semelhantes. Alternativamente, a etapa de cura poderá ser realizada entre duas camadas confrontantes para produzir painéis laminados que sejam úteis para isolar paredes, tetos ou outras grandes construções. A etapa de cura também poderá ser realizada em uma calha, onde a mistura de reação cresça livremente para formar um material

em almofada ("bunstock") que poderá ser fabricado em formatos e tamanhos adequados para usos específicos.

[030] Em uma outra abordagem, a formulação de espuma incluindo partículas de aerogel é aspergida em um molde ou uma forma, onde a formulação de espuma é curada com volatilização do líquido volátil.

[031] Poliisocianatos orgânicos adequados incluem isocianatos aromáticos, cicloalifáticos e alifáticos. Poliisocianatos orgânicos exemplificativos incluem diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de 1,3- e/ou 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluindo isômeros cis- e/ou trans-)metoxifenila, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 2,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenila, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenila, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenil metano, diisocianato de 4,4',4"-trifenil metano, polifenilisocianato de polimetileno (PMDI), 2,4,6-triisocianato de tolueno e 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferivelmente, o poliisocianato é 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, e misturas destes geralmente referidos como MDI, e todos podem ser usados.

[032] Qualquer um dos poliisocianatos orgânicos acima

caso desejado poderá ser formado em um prepolímero terminado por isocianato contendo grupo uretano e/ou uréia. Qualquer um dos poliisocianatos orgânicos acima poderá ser modificado para conter grupos tais como grupos biureto, alofanato e isocianurato.

[033] Materiais reativos com isocianato que são úteis para preparar espumas de poliuretano e/ou poliisocianurato são compostos orgânicos que têm pelo menos um e preferivelmente pelo menos dois grupos reativos com isocianato por molécula. Os grupos isocianato poderão ser, por exemplo, grupos hidroxila, grupos amino primários ou secundários, grupos tiol, grupos ácido carboxílico, e assemelhados. Dentre estes, grupos hidroxila alifáticos e grupos amino primários ou secundários alifáticos ou aromáticos são preferidos. Os materiais reativos com isocianato poderão conter até 8 ou mais grupos reativos com isocianato/molécula.

[034] O peso equivalente do(s) material(is) reativo(s) com isocianato poderá variar consideravelmente, dependendo das aplicações pretendidas. Materiais reativos com isocianato tendo um peso equivalente de 400 ou maior, tal como de 400 a 3000, são geralmente usados quando formando poliuretanos elastoméricos tais como espumas de poliuretano em bloco ou moldadas e elastômeros de poliuretano moldadas e elastômeros de poliuretano microcelulares. Materiais reativos com isocianato de peso equivalente mais baixo, tais como aqueles com peso equivalente de 31 a 399, são geralmente usados quando fazendo espumas de poliuretano rígido e/ou poliisocianurato. Entretanto, uma pequena quantidade de materiais reativos com isocianato de baixo peso equivalente

poderá ser usada quando fazendo um poliuretano elastomérico, e alguma quantidade de materiais reativos com isocianato com peso equivalente de 400 ou mais poderá ser incorporada às formulações de poliuretano rígido e/ou de espuma de poliisocianurato.

[035] Tipos preferidos de materiais reativos com isocianato incluem poliéter polióis, poliéster polióis, e diversos tipos de polióis que são preparados a partir de óleos vegetais ou gorduras animais.

[036] Poliéter polióis incluem, por exemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros em bloco e/ou aleatórios destes, e assemelhados. De particular interesse são homopolímeros de poli(óxido de propileno); copolímeros aleatórios de óxido de propileno e óxido de etileno nos quais o teor de poli(óxido de etileno) seja, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 30% em peso; polímeros de poli(óxido de propileno) capeados com óxido de etileno e copolímeros aleatórios capeados com óxido de etileno de óxido de propileno e óxido de etileno. Os poliéter polióis poderão conter baixos níveis de insaturação terminal (por exemplo, menos que 0,02 meq/g ou menos que 0,01 meq/g). Exemplos de tais poliéter polióis de baixa insaturação incluem aqueles feitos usando chamados catalisadores de cianeto metálico duplo (DMC), conforme descrito, por exemplo, nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 3.278.457, 3.278.459, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 e 5.627.120. Poliéster polióis tipicamente contêm cerca de 2 grupos hidroxila por molécula e têm um peso equivalente por grupo hidroxila de cerca de 400 a 1500.



[037] Poliésteres adequados incluem produtos de reação de polióis, preferivelmente dióis, com ácidos policarboxílicos ou seus anidridos, preferivelmente ácidos dicarboxílicos ou anidridos de ácidos dicarboxílicos. Outros poliésteres adequados incluem polímeros de lactonas cíclicas, tais como policaprolactona.

[038] Polióis adequados preparados a partir de óleos vegetais e gorduras animais incluem, por exemplo, polióis contendo grupo hidroximetila conforme descritos em WO 04/096882 e WO 04/096883; óleo de mamona, chamados óleos vegetais "soprados" ("blown"), e polióis preparados reagindo um óleo vegetal com uma alcanolamina (tal como trietanolamina) de maneira a formar uma mistura de monoglicerídeos, diglicerídeos, e produtos de reação de amidas de ácidos graxos, que são etoxilados para aumentar a reatividade e prover uma característica um tanto mais hidrofílica. Materiais do último tipo estão descritos, por exemplo, em GB 1248919.

[039] Outros materiais reativos com isocianato úteis incluem, por exemplo, compostos tendo exatamente dois grupos hidroxila por molécula e um peso equivalente de hidroxila de até 125, tal como, por exemplo, 1,2-etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,2-propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, ciclohexanodimetanol e assemelhados, bem como alcoxilatos de qualquer dos acima que tenham pesos equivalentes de hidroxila de até 125.

[040] Outros materiais reativos com isocianato adequados incluem materiais contendo de 2 a 8, especialmente de 2 a 6, grupos amina primária ou secundária por molécula. Estes

incluem poliéteres terminados por amina que tenham pesos equivalentes de até 4000 por grupo amino primário ou secundário, e diversos compostos de amina que tenham um peso equivalente de 30 a cerca de 200, especialmente de 50 a 125, por grupo amino primário ou secundário. Exemplos dos últimos materiais incluem etileno diamina, fenileno diamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano e 2,4-diamino-3,5-dietil tolueno.

[041] Amino álcoois tais como dietanol amina, monoetanol amina, trietanol amina, mono- ou di-(isopropanol) amina, e assemelhados também são materiais reativos com isocianato úteis.

[042] Misturas contendo dois ou mais dos materiais reativos com isocianato acima são úteis aqui.

[043] O índice de poliisocianato é em algumas concretizações em excesso de 150, tal como de 150 a 1000, quando uma espuma de poliisocianato estiver sendo produzida. Quando fazendo uma espuma de poliuretano, o índice de isocianato é de 150 ou inferior, tipicamente de 75 a 150, mais tipicamente de 90 a 130, e ainda mais tipicamente de 95 a 120. O índice de isocianato é 100 vezes a razão de grupos isocianato para grupos reativos com isocianato na formulação de espuma; a quantidade de grupos reativos com isocianato inclui aquelas contribuídas por agentes de sopro reativos com isocianato tais como água.

[044] Adicionalmente aos ingredientes acima, uma formulação de espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato tipicamente inclui pelo menos um tensoativo, que estabilize a mistura de reação de espumação até que ela tenha curado suficientemente para manter sua estrutura celular, e pelo menos um catalisador.

[045] Uma ampla variedade de tensoativos de silicone conforme são usualmente usados para fazer espumas de poliuretano poderá ser usada para fazer espumas de poliuretano e/ou poliisocianurato de acordo com a presente invenção. Exemplos de tais tensoativos estão comercialmente disponíveis sob as designações comerciais Tegostab<sup>MR</sup> (Evonik Industries), Niax<sup>MR</sup> (Momentive Performance Products) e Dabco<sup>MR</sup> (Air Products and Chemicals).

[046] Um catalisador é frequentemente usado para promover a reação de formação do poliuretano. Uma ampla variedade de materiais é conhecida para catalisar reações de formação de poliuretanos, incluindo aminas terciárias, fosfinas terciárias, diversos quelatos metálicos, sais metálicos ácidos, bases fortes, diversos alcoolatos e fenolatos metálicos, e sais metálicos de ácidos orgânicos. Catalisadores de maior importância são catalisadores de amina terciária e catalisadores de organoestanho. Exemplos de catalisadores de amina terciária incluem: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbenzilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano-bis(dimetilaminoetil)éter, trietilenodiamina, e dimetilaquilaminas onde o grupo alquila contenha de 4 a 18 átomos de carbono. Misturas destes catalisadores de amina terciária são frequentemente usadas.

[047] Exemplos de catalisadores de organoestanho são cloreto estânico, cloreto estanoso, octoato estanoso, oleato estanoso, dilaurato de dimetil estanho, dilaurato de dibutil estanho, outros compostos de organoestanho da fórmula  $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ , onde R é alquila ou arila e n é 0-2, e

assemelhados. Catalisadores de organoestanho são frequentemente usados em conjunto com um ou mais catalisadores de amina terciária. Catalisadores de organoestanho comercialmente disponíveis de interesse incluem catalisadores Dabco<sup>MR</sup> T-9 e T-95 (ambas composições de octoato estanoso comercialmente disponíveis da Air Products and Chemicals).

[048] Os catalisadores são tipicamente usados em pequenas quantidades, por exemplo, cada catalisador sendo empregado de cerca de 0,0015 a cerca de 5% em peso dos materiais reativos com isocianato.

[049] Um catalisador de trimerização é geralmente incluído quando produzindo uma espuma de isocianurato. Exemplos de catalisadores de trimerização incluem bases fortes, tais como compostos metálicos alcalinos, sais de amônio quaternário, e compostos de aminofenol.

[050] Uma agente de sopro adicional poderá ser provido, adicionalmente ao líquido volátil contido nos poros das partículas de aerogel. Agentes de sopro adicionais adequados poderão ser agentes de sopro físicos, incluindo um ou mais dos líquidos voláteis acima descritos. Agentes de sopro químicos que se decompõem ou reagem sob as condições da reação formadora de poliuretano também são úteis. De longe o agente de sopro químico mais preferido é água, que reage com os grupos isocianato para liberar dióxido de carbono e formar ligações uréia.

[051] Adicionalmente aos componentes acima, uma formulação para produzir uma espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato poderá conter diversos outros ingredientes opcionais, tais como abridores de células; cargas, tais como

carbonato de cálcio; pigmentos e/ou colorantes, tais como dióxido de titânio, óxido de ferro, óxido de cromo, azo/diazo corantes, ftalocianinas, dioxazinas e negro-de-fumo; agentes de reforço, tais como fibra de vidro, fibras de carbono, flocos de vidro, mica, talco, e assemelhados; biocidas; preservativos; antioxidantes; retardantes de chamas; e assemelhados.

[052] Reduções significativas na transmissão de calor (conforme expressa pelo fator  $k$ ) são observadas quando uma espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato contém tão pouco quanto 0,1% em peso do aerogel. Acredita-se que o composto volátil impregnado inicialmente ocupe os poros do aerogel, pelo menos parcialmente evitando que outros componentes líquidos entrem naqueles poros. Durante o processo de espumação, o líquido volátil se volatiliza e grande parte do gás resultante escapa pelos poros do aerogel. O resultado é que os poros das partículas de aerogel ficam cheios de gás; as partículas de aerogel cheias de gás têm excelentes propriedades de isolamento de isolamento térmico que são características de aerogéis. Ao mesmo tempo, o gás que escapa das partículas de aerogel na maioria dos casos funcionará como um agente de sopro para o polímero orgânico. O resultado é uma espuma compósita tendo uma estrutura de polímero celular que contém partículas de aerogel tendo poros que estão predominantemente ou completamente cheios de gás.

[053] Uma espuma compósita da invenção também poderá ser feita por um processo de extrusão de espuma. A extrusão de espuma é um processo pelo qual um polímero orgânico é aquecido sob pressão na presença de um agente de sopro para formar uma mistura fundida pressurizada. Nesta invenção, o

processo de extrusão de espuma é realizado incorporando partículas de aerogel impregnadas com um líquido volátil, conforme anteriormente descrito, em uma mistura fundida, pressurizada. A temperatura da mistura fundida é levada para acima do ponto de ebulição do líquido volátil e é também suficientemente alta para formar uma massa fundida, pressurizada, que é frequentemente referida como um "gel". Durante o processo de misturação, a mistura fundida é mantida a uma pressão suficiente para evitar que o líquido volátil (e qualquer outro agente de sopro que possa estar presente) expanda. A mistura fundida é então passada através da fiação de extrusão para uma região de pressão reduzida, onde a mistura fundida simultaneamente expanda (devido à expansão volumétrica do líquido volátil) e o orgânico solidifique de maneira a formar uma estrutura de espuma estável que contenha as partículas de aerogel.

[054] Equipamentos de extrusão de espuma convencionais são inteiramente adequados para produzir a espuma compósita de acordo com esta invenção. Portanto, extrusoras de rosca, extrusoras de roscas duplas e equipamentos de extrusão acumulativa poderão ser usados. Processos adequados para fazer espumas extrudadas estão descritos nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 2.409.910, 2.515.250, 2.669.751, 2.848.428, 2.928.130, 3.121.130, 3.121.911, 3.770.688, 3.815.674, 3.960.792, 3.966.381, 4.085.073, 4.146.563, 4.229.396, 4.302.910, 4.421.866, 4.438.224, 4.454.086 e 4.486.550. Todos estes processos são geralmente aplicáveis para fazer espumas extrudadas de acordo com esta invenção.

[055] No processo de extrusão, o polímero orgânico é geralmente alimentado ao equipamento de extrusão na forma de

partículas sólidas ou pelotas, e aquecido no equipamento de extrusão de maneira a formar um fundido, apesar de que é possível fundir ou amolecer o polímero de antemão. A temperatura que é necessária evidentemente dependerá do polímero orgânico particular. Temperaturas adequadas poderão ser tão baixas quanto 140°C para alguns polímeros e tão altas quanto 320°C. Uma faixa de temperatura preferida é de pelo menos 160°C, mas não maior que 250°C. As partículas de aerogel impregnadas são tipicamente introduzidas no equipamento de extrusão sob pressão e misturados no polímero orgânico plastificado por calor. As partículas de aerogel impregnadas poderão ser adicionadas ao equipamento de extrusão separadamente ou junto com o polímero orgânico. Por exemplo, uma mistura de partículas de polímero sólido e as partículas de aerogel impregnadas poderá ser formada e alimentada de uma vez ao equipamento. Adjuvantes de processamento auxiliares conforme discutidos abaixo também são misturados, caso sejam usados.

[056] Após misturados todos os componentes, a mistura fundida é geralmente ajustada em uma temperatura de extrusão antes de ser passada pela fiação de extrusão para formar o produto de espuma. Esta temperatura é tipicamente 15-30 graus C acima da temperatura de transição vítrea do polímero orgânico puro, e é também superior à temperatura de ebulição do líquido volátil que está impregnado nas partículas de aerogel. A maioria dos equipamentos de extrusão tem uma série de zonas de aquecimento que podem operar independentemente em diferentes temperaturas. Tipicamente, zonas a montante onde os componentes são misturados são operadas a uma temperatura mais alta, e na zona de resfriamento a jusante as

temperaturas são ajustadas de maneira a resfriar a mistura fundida até a temperatura de extrusão. Um refrigerador de fieira poderá ser usado para controlar a temperatura na própria cabeça de fieira.

[057] Após a temperatura da mistura fundida ser ajustada para a temperatura de extrusão, a mistura é passada através de uma fieira de extrusão para uma área de pressão reduzida (geralmente pressão atmosférica). A perda de pressão causa que o líquido volátil se expanda rapidamente. A expansão do agente de sopro resfria rapidamente o polímero orgânico de maneira tal que o polímero endureça à medida que se expanda, formando uma espuma estável.

[058] A espuma extrudada poderá ser extrudada a uma variedade de formatos tais como produtos em folha (espessura nominal de 13 mm ou menos), prancha (espessura nominal acima de 13 mm) ou haste. Os produtos em folha são convenientemente feitos usando uma fieira em fenda anular, produzindo uma espuma tubular que é fendida longitudinalmente de maneira a formar uma folha plana. Produtos em prancha são convenientemente feitos usando uma fieira retangular ou em "osso de cachorro". Hastes são feitas usando uma fieira circular ou elíptica.

[059] A mistura fundida poderá ser extrudada através de uma fieira incluindo uma multiplicidade de orifícios arranjos de maneira tal que ocorra contato entre correntes adjacentes do extrudado fundido durante o processo de espumação. Isto causa que as superfícies em contato adiram umas às outras suficientemente bem para resultar em uma estrutura unitária. Métodos para formar tais espumas de filamentos coalescidos estão descritos nas patentes U.S. n<sup>os</sup>



6.213.540 e 4.824.720, ambas incorporadas aqui por referência. Estas espumas de filamentos coalescidos tendem a ser altamente anisotrópicas, com as resistências compressivas mais altas geralmente sendo observadas na direção de extrusão. A espuma de filamentos coalescidos poderá incluir filamentos faltantes ou vazios designados, conforme descrito na patente U.S. nº 4.801.484, aqui incorporada por referência.

[060] Diversos materiais auxiliares poderão ser incorporados ao processo de extrusão de espuma misturando-os no fundido. Tais materiais auxiliares comuns incluem agentes nucleantes, agentes aumentadores de células, agentes de controle de estabilidade (modificadores de permeabilidade), agentes antiestáticos, reticulantes, adjuvantes de processamento (tais como agentes de deslizamento), estabilizantes, retardantes de chamas, absorventes de ultravioleta, expurgadores ácidos, adjuvantes de dispersão, adjuvantes de extrusão, antioxidantes, colorantes, cargas inorgânicas e assemelhados.

[061] Agentes nucleantes preferidos incluem substâncias inorgânicas finamente divididas tais como carbonato de cálcio, silicato de cálcio, índigo, talco, argila, caulim, dióxido de titânio, sílica, estearato de cálcio, ou terras de diatomáceas, bem como pequenas quantidades de químicos que reajam sob condições de extrusão para formar um gás, tal como uma mistura de ácido cítrico ou citrato de sódio e bicarbonato de sódio. A quantidade de agente nucleante empregada poderá variar de cerca de 0,01 a cerca de 5 partes em peso por cem partes em peso de polímero de resina. A faixa preferida é de 0,1 a cerca de 3 partes em peso, especialmente

de cerca de 0,25 a 0,6 partes em peso. Um agente de sopro adicional poderá ser usado, adicionalmente ao líquido volátil impregnado nas partículas de aerogel. Um tal agente de sopro adicional poderá ser de um tipo exotérmico (químico) ou endotérmico (físico). Agentes de sopro físicos incluem um ou mais dos líquidos voláteis descritos acima, bem como dióxido de carbono, água, diversos álcoois, diversos éteres, e assemelhados.

[062] Um polímero orgânico adequado para uso no processo de extrusão de espuma é um que possa ser termicamente plastificado e tenha características reológicas que permitam que ele seja processado a uma espuma extrudada. Ele deverá ter um peso molecular médio ponderal de mais que 25.000, preferivelmente mais que 100.000 (conforme medido por GPC contra um padrão de poliestireno), e deverá ser termicamente plastificado quando levado a uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 325°C, preferivelmente de cerca de 100°C a 250°C. Polímeros termoplásticos de interesse como o polímero massa inclui polímeros aromáticos de vinila (incluindo homopolímeros aromáticos de vinila), copolímeros aromáticos de vinila, ou misturas de um ou mais homopolímeros aromáticos de vinila e/ou copolímero aromáticos de vinila), diversas poliolefinas, diversos poliésteres, poliuretanos termoplásticos, bem como outros. Polímeros e copolímeros de estireno são preferidos. Mais preferidos são homopolímeros de poliestireno, e copolímeros de estireno com etileno, propileno, ácido acrílico, anidrido maléico, e/ou acrilonitrila.

[063] Conforme descrito anteriormente com relação ao respectivo processo de espumação, acredita-se que o composto

volátil impregnado ocupe os poros do aerogel, pelo menos parcialmente evitando que outros componentes líquidos entrem naqueles poros durante as etapas de misturação. Quando a pressão é aliviada, o líquido volátil se volatiliza e grande parte do gás resultante escapa dos poros do aerogel, preenchendo as partículas de aerogel com gás e expandindo a espuma. Conforme anteriormente, o resultado é uma espuma compósita extrudada tendo uma estrutura de polímero celular que contém partículas de aerogel tendo poros que estão predominantemente ou completamente cheios com gás.

[064] Uma espuma compósita feita de acordo com esta invenção poderá conter de 1 a 50 por cento em volume de partículas de aerogel. Para facilidade de processamento, uma quantidade preferida das partículas de aerogel é de 2 a 35 por cento em volume.

[065] A espuma compósita poderá ter uma densidade de espuma de cerca de 16 a cerca de 500 kg/m<sup>3</sup>. Uma densidade de espuma preferida para muitas aplicações em isolamento térmico é de cerca de 20 a cerca de 80 kg/m<sup>3</sup>, e a densidade mais preferida para estas aplicações é de cerca de 20 a cerca de 50 kg/m<sup>3</sup>.

[066] A espuma compósita poderá ter um valor de lambda de menos que 30, preferivelmente menos que 25 mW/(K·m), conforme medido após 15 dias de envelhecimento por meio de um condutivímetro térmico (Lasercomp FOX200 ou equivalente) tendo 23,85°C como temperatura média entre a placa fria e a quente. Espumas de poliuretano e/ou poliisocianurato de acordo com a invenção frequentemente têm densidades de espuma na faixa de cerca de 20 a 35 mW/(K·m).

[067] Os seguintes exemplos são providos para ilustrar a

invenção, mas não são pretendidos para limitar sua abrangência. Todas as partes e percentagens são em peso, salvo indicação em contrário.

#### Exemplos

[068] Partículas de aerogel Cabot Nanogel<sup>MR</sup> TLD-102, que têm um tratamento hidrofóbico superficial, são com HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano). A faixa de tamanho de partícula é de 0,01 a 1,2 mm. A porosidade é de cerca de 90% e o tamanho de poro é de cerca de 20 nm. A área superficial das partículas é de 600-800 m<sup>2</sup>/g. 1,6 Partes das partículas de aerogel e 35 partes de HFC-245fa são misturados lentamente agitando-os um com o outro em um recipiente aberto à temperatura ambiente. O HFC-245fa penetra nos poros das partículas de aerogel dentro de alguns segundos para produzir uma mistura que não apresenta bolhas visíveis.

[069] Uma composição de polioliol formulada é feita misturando os seguintes componentes:

Descrição do Componente	Partes em Peso
Poliéter polioliol com número de hidroxila iniciado por glicerina e sacarose	82,9
Fosfato de trifenila	7,7
Catalisadores	0,7
Água	3,3
Catalisadores de trimerização	0,5
Tensoativo de silicone	1,9

[070] Espumas de poliuretano rígido são feitas a partir do polioliol formulado da seguinte maneira geral:

[071] Todos os componentes (o polioliol formulado, agente de sopro e poliisocianato) são levados a 22°C. 100 partes do polioliol formulado são misturadas com um agente de sopro conforme indicado na tabela 1 abaixo. 142 partes de um MDI polimérico (índice 110) são adicionadas e misturadas com a mistura de polioliol/agente de sopro. O peso de mistura total é

de 150 gramas. A mistura é imediatamente despejada em uma caixa de madeira de 20 X 20 X 20 cm contendo um saco de polietileno. A mistura reage no saco e cresce livremente sob seu próprio peso. O tempo de gel é medido periodicamente inserindo um arame de aço na massa em espumação e então removendo o arame; o tempo de gel é o tempo no qual filetes se formam quando o arame é removido. A densidade de crescimento livre é medida após 24 horas. Lambda é medido ou após 24 horas ou 15 dias de envelhecimento sob condições ambiente. As medições de lambda são realizadas em uma amostra de 20 X 20 X 2,5 cm usando um instrumento Lasercomp<sup>MR</sup> FOX200 operado com uma temperatura de placa aquecida de 37,7°C e uma temperatura de placa fria de 10°C.

[072] Exemplos de amostras 1 e 2 são feitas usando o aerogel impregnado como agente de sopro. Os exemplos comparativos A1, A2, B1 e B2 são feitos usando apenas HFC-245fa como o agente de sopro. Os resultados estão indicados na tabela 1.

Tabela 1

Propriedade (unidades)	Número de Exemplo ou Amostra Comparativa					
	A1*	B1*	1	A2*	B28	2
Agente de sopro	HFC 245fa	HFC 245fa	Aerogel Impregnado	HFC 245fa	HFC 245fa	Aerogel Impregnado
PPHP <sup>1</sup> , HFC-245fa	4,0	8,4	6,36 <sup>2</sup>	4,0	8,4	6,36 <sup>2</sup>
PPHP, partículas aerogel	0	0	0,30	0	0	0,30
Tempo de gel, s	145	156	145	122	125	133
Dens. Cresc. Livre, kg/m <sup>3</sup>	31,7	29,0	29,4	32,8	28,4	30,6
Lambda, mW/(K·m) (envelhecimento 24 h)	ND <sup>3</sup>	ND	ND	27,0	27,9	25,5
Lambda, mW/(K·m) (envelhecimento 15 dias)	33,2	32,6	29,8	ND	ND	ND

<sup>1</sup>PPHP é partes em peso para 100 partes em peso da composição

de poliol formulada. <sup>2</sup>Nos exemplos 1 e 2, o HFC-245fa é impregnado nas partículas de aerogel de acordo com a invenção. ND = não determinado.

[073] Os dados no exemplo mostram como as partículas de aerogel funcionam como agentes de sopro efetivos neste sistema. As quantidades de HFC-245fa usadas nos exemplos 1 e 2 são intermediárias das quantidades usadas nos respectivos controles (A1/B1 e A2/B2, respectivamente), e as densidades de crescimento livre dos exemplos 1 e 2 também são intermediários daqueles dos respectivos controles. As densidades de crescimento livre são consistentes com a plena expansão do HFC-245fa à medida que os exemplos 1 e 2 curam. Entretanto, os valores de  $\lambda$  dos exemplos 1 e 2 são cada um significativamente menor que os controles. Este resultado não é esperado. Isto indica que os poros das partículas de aerogel se tornaram cheios de gás durante o processo de expansão da espuma, o que permite que partículas de aerogel contribuam efetivamente para a capacidade de isolamento térmico da espuma.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fazer uma espuma compósita, caracterizado pelo fato de compreender:

a) impregnar partículas de aerogel porosas com um líquido volátil; e então

b) formar uma espuma de polímero orgânico na presença das partículas de aerogel porosas impregnadas enquanto que volatilizando o líquido volátil para dentro das partículas de aerogel porosas, para formar uma espuma compósita tendo as partículas acamadas em uma matriz do polímero orgânico.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a espuma de polímero orgânico ser formada em um processo de extrusão ou em um processo de espumação reativa.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o aerogel ter uma densidade de cerca de 30 a 180 kg/m<sup>3</sup>, uma porosidade de pelo menos 90% e uma área superficial de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de o aerogel ser um aerogel de sílica.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o líquido volátil ser um hidrocarboneto, hidrofluorcarboneto, hidroclorofluorcarboneto, éter dialquílico, éster alquílico, ou uma mistura de dois ou mais destes.

6. Processo para fazer uma espuma de poliuretano ou poliisocianurato compósita, caracterizado pelo fato de compreender:

a) impregnar partículas de aerogel porosas com um líquido volátil e então

b) formar uma mistura contendo as partículas de aerogel impregnadas e (1) pelo menos um composto de poliisocianato orgânico ou (2) uma mistura de pelo menos um poliisocianato orgânico e pelo menos um material reativo com isocianato tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato, e curar a mistura enquanto que volatilizando o líquido volátil de maneira a formar uma espuma compósita contendo o aerogel poroso acamado em uma matriz de uma espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o aerogel ter uma densidade de cerca de 30 a 180 kg/m<sup>3</sup>, uma porosidade de pelo menos 90% e uma área superficial de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato de o aerogel ser um aerogel de sílica.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 8, caracterizado pelo fato de o líquido volátil ser um hidrocarboneto, hidrofluorcarboneto, hidroclorofluorcarboneto, éter dialquílico, éster alquílico, ou uma mistura de dois ou mais destes.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 9, caracterizado pelo fato de a espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato ser uma espuma rígida.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a espuma ter uma densidade de 20 a 80 kg/m<sup>3</sup>.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, caracterizado pelo fato de a espuma ter um valor de  $\lambda$  de menos que 30 mW/(K·m) após 15 dias de envelhecimento.



13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 12, caracterizado pelo fato de a espuma de poliuretano e/ou poliisocianurato ser uma espuma flexível.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 13, caracterizado pelo fato de as partículas de aerogel impregnadas serem dispersas em um material reativo com isocianato antes de contatar o material reativo com isocianato com o poliisocianato orgânico.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 13, caracterizado pelo fato de as partículas de aerogel impregnadas serem dispersas no poliisocianato orgânico e a dispersão resultante ser então misturada com pelo menos um material reativo com isocianato e curada.