



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

(11) BR 112014028755-4 B1



(22) Data do Depósito: 23/04/2013

(45) Data de Concessão: 05/10/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO

(51) Int.Cl.: C08G 18/38; C08G 18/12; C08G 77/14.

(30) Prioridade Unionista: 25/05/2012 CN 201210165791.4.

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

(72) Inventor(es): XIAODONG WU; YUEPING DAI; ZHI PENG.

(86) Pedido PCT: PCT CN2013074547 de 23/04/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/174189 de 28/11/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/11/2014

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO. A presente invenção tipicamente provê composições de argamassa de poliuretano de um componente e, mais especialmente, composição de argamassa útil para controle de infiltração e rápida parada de vazamento de água sob ambiente de alta pressão de água, em que a composição compreende um prepolímero de isocianato e componentes auxiliares, selecionados de um plastificante, um agente de acoplamento de silano, um catalisador, um estabilizador de célula, um tensoativo aniônico, uma carga, um agente de sopragem ou uma mistura dos mesmos. A invenção também provê a composição de prepolímero de isocianato, obtida reagindo-se um isocianato polifuncional com um poliol polifuncional, compreendendo pelo menos um poliéter poliol contendo quantidade relativamente baixa de unidades óxido de etileno e, opcionalmente, outros poliois polifuncionais, tais como poliéster poliois, poliois biorrenováveis ou uma mistura dos mesmos, e pelo menos um composto contendo hidroxila monofuncional, em que o teor de NCO de dito prepolímero é 3% aproximadamente 18%. A composição de argamassa resultante pode curar em um sólido sob pressão d'água de 1 MPa a 20 MPa.

“COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSA DE POLIURETANO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] Esta invenção refere-se genericamente a composições de argamassa de poliuretano e, mais especialmente, a composições de argamassa úteis para controle de infiltração e rápida parada de vazamento de água sob ambiente de elevada pressão de água.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Materiais de argamassa de poliuretano reativos com água foram introduzidos na indústria de argamassa por décadas. É bem sabido que os materiais de argamassa de poliuretano podem reagir com água *in-situ* para formar uma espuma ou gel. Numerosos sucessos são reportados empregando-se argamassas de poliuretano para controle de vazamento e infiltração de água em projetos de engenharia de mineração e geotécnicos, devido à elevada reatividade dos isocianatos e elevada relação de diluição com água. Entretanto, um maior desafio subjacente aos materiais de argamassa de poliuretano, a serem usados em ambientes sob elevada pressão de água com desempenho necessário, incluindo reatividade, propriedades mecânicas, adesão e durabilidade, não foi abordado. Isto é especialmente importante para aplicações, tais como exploração de perfuração de núcleo para mineração e gás de xisto, escavação de fundação e rápido controle de infiltração para juntas de túnel subterrâneo. Portanto, seria desejável desenvolver uma composição de argamassa de poliuretano, que pudesse satisfazer as necessidades de argamassa da aplicação sob ambiente de alta pressão de água.

[0003] Na técnica anterior, o WO2008134359 descreve composições elastoméricas de prepolímero de isocianato bloqueado, usado em aplicações de furo abaixo. O WO2008134371 descreve o uso de polímeros terminados

em silano como materiais de argamassa e libera um método de tratar uma formação terrestre, compreendendo introduzir pelo menos uma composição líquida curável, destinada a formar um elastômero em uma fase líquida dentro da formação terrestre; introduzir pelo menos um agente de cura na formação terrestre; e contatar a pelo menos uma composição líquida curável e o pelo menos um agente de cura, para formar um gel não aquoso. Embora o WO 2008134359 e WO2008134371 descrevam a aplicação de argamassa para exploração de perfuração de núcleo, estas patentes claramente não são focalizadas em projeto e composição de prepolímero de poliuretano.

[0004] Além disso, o WO2010067126 descreve composições compreendendo um silicato de potássio e/ou pó de silicato de sódio, tendo um teor de água de substancialmente 0% p/p e um isocianato, processos para preparar e endurecer estas composições, um parafuso de ancoragem enchido com a composição e uma cápsula de parafuso de ancoragem formada por uma membrana impermeável a água e contendo a composição. CA2713384 enfatiza a utilização de materiais de silano para aplicação de argamassa. A US2005148726 descreve uma aplicação especializada de materiais de poliuretano, com melhoria da resistência a mancha, pela incorporação de fluoro-materiais.

[0005] Outras duas patentes relacionadas incluem CN102093536, que refere-se a um prepolímero de poliuretano, um material de argamassa de poliuretano e um método de sua preparação e CN102079862, que descreve um material de argamassa de poliuretano solúvel em óleo de um único componente, e matérias primas e um método de sua preparação. Entretanto, é constatado que nenhum destes dois materiais de argamassa hidrofóbicos descritos em CN102093536 e CN1020879862 podem curar sob pressão de água acima de 1 MPa.

[0006] O CN102093537 descreve um método de preparação de um material de argamassa de poliuretano baseado em água. Isocianato, agente

retardante e poliéter poliol hidrofílico são misturados para reagir e obter o produto acabado.

[0007] O CN102079863 descreve um material de argamassa de poliuretano hidrofílico de componente único, bem como matérias primas e um método de sua preparação.

[0008] O material de argamassa de CN102093537 e CN102079863 são ambos argamassa PU hidrofílica. De acordo com os resultados de teste da presente invenção, tal material de argamassa forma um gel com fracas propriedades mecânicas e fraca adesão ao substrato sob alta pressão de água.

[0009] Após um estudo completo da técnica anterior, é constatado que nenhum dos documentos citados acima mostra ou sugere a presente invenção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00010] Foi agora surpreendentemente constatado que as composições e processos da presente invenção atendem ao desafio acima. As vantagens da presente invenção podem incluir: (1) cura rápida em ambiente de alta pressão de água; (2) parada rápida de vazamento de água ou fluido; e (3) vedação da fenda com boa resistência de ligação e melhores propriedades mecânicas e resistência ao impacto para durabilidade.

[00011] A presente invenção preocupa-se com materiais e processos de argamassa de poliuretano para preparar estes materiais. Em uma forma de realização, a invenção provê uma composição de argamassa de poliuretano, em que a composição compreende um prepolímero de isocianato e componentes auxiliares selecionados de um plastificante, um agente de acoplamento silano, um catalisador, um estabilizador de célula, um tensoativo aniônico, uma carga, um agente de sopragem ou uma mistura dos mesmos.

[00012] Em outra forma de realização, a presente invenção provê uma composição de prepolímero de isocianato, obtida reagindo-se um isocianato polifuncional com um poliol polifuncional compreendendo pelo menos um poliéter poliol contendo entre 0 e 50% em peso de unidades de óxido de

etileno, baseadas nas unidades de óxido de alquilenos totais e, opcionalmente, outros polímeros polifuncionais, tais como poliéster polímeros, polímeros biorrenováveis ou uma mistura dos mesmos, e pelo menos uma hidroxila monofuncional contendo composto tal como polímero de óxido de polietileno com grupo hidroxila terminal, polioxietileno-polioxipropileno monoímeros ou uma mistura dos mesmos.

[00013] Em ainda outra forma de realização, a presente invenção provê um processo para preparação da composição de prepolímero de isocianato e da composição de argamassa de poliuretano da invenção.

[00014] Em ainda outra forma de realização, a presente invenção provê o uso das composições de argamassa de poliuretano, para rápida parada de vazamento de líquido e controle de infiltração em exploração de perfuração de núcleo para escavação de fundação de mineração e gás de xisto e juntas de túnel subterrâneo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[00015] A Figura 1A demonstra a reatividade de uma argamassa de poliuretano hidrofóbico típico (Exemplo 3), relatada na técnica anterior, sob alta pressão de água. A argamassa é permitida reagir com água sob 1 MPa por 10 minutos, entretanto, a mistura ainda permaneceu em forma líquida e pouca reação é observada. Somente após a pressão da água ser removida, a argamassa PU hidrofóbica rapidamente espumou e curou em espuma rígida em 10 segundos (Figura 1B); a Figura 1C mostra a reatividade de uma argamassa de poliuretano hidrofílica (Exemplo 4) e a argamassa PU hidrofílica curou em gel mole sob 10 MPa.

[00016] A Figura 2 é uma representação de materiais de argamassa PU da presente invenção (Exemplos 1 e 2) que curaram em 5 - 10 minutos sob pressão de água de 3MPa; um material sólido é obtido.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[00017] Se aparecendo aqui, o termo “compreendendo” e seus

derivativos não se destinam a excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, que ou não o mesmo seja descrito aqui. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas aqui através do uso do termo “compreendendo” podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, a menos que de outro modo citadas. Ao contrário, a expressão “consistindo essencialmente de”, se aparecendo aqui, exclui do escopo de qualquer citação subsequente qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando-se aqueles que não são essenciais à operabilidade e o termo “consistindo de”, se usado, exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente delineado ou listado. O termo “ou”, a menos que de outro modo citado, refere-se aos membros listados individualmente, bem como em qualquer combinação.

[00018] Os artigos “um” e “uma” são usados aqui para referirem-se a um ou mais do que um (isto é, a pelo menos um) do objeto gramatical do artigo. Por meio de exemplo, “uma resina” significa uma resina ou mais do que uma resina.

[00019] As frases “em uma forma de realização”, “de acordo com uma forma de realização” e similares geralmente significam o detalhe, estrutura ou característica particular seguindo a frase que é incluído em pelo menos uma forma de realização da presente invenção, e podem ser incluídas em mais do que uma forma de realização da presente invenção. Importantemente, tais frases não necessariamente referem-se à mesma forma de realização.

[00020] Se o relatório cita um componente ou detalhe “pode”, “poderia” ou “podia” estar incluído ou ter uma característica, aquele componente ou detalhe particular não é requerido estar incluído ou ter a característica.

[00021] Deve ser óbvio que o termo “poliuretano (PU)”, como aqui usado, não é limitado àqueles polímeros que incluem somente ligações uretano ou poliuretano. É bem entendido por aqueles de habilidade comum na

técnica de preparar poliuretanos que os polímeros de poliuretano podem também incluir alofanato, carbodiimida, uretidinodiona e outras ligações, além das ligações uretano.

[00022] A presente invenção geralmente provê uma composição de prepolímero de uretano, obtida reagindo-se um isocianato polifuncional, um poliol polifuncional compreendendo pelo menos um poliol poliéter contendo entre 0 e 50% em peso de unidades óxido de etileno baseadas nas unidades de óxido de alquilenos totais e um composto contendo hidroxila monofuncional (a seguir referido sob o termo “Monol” para fins de conveniência).

[00023] De acordo com uma forma de realização, o isocianato polifuncional inclui aqueles representados pela fórmula $O(NCO)_n$, em que n é um número de 2 - 5, preferivelmente 2 - 3 e Q é um grupo hidrocarboneto alifático contendo 2 - 18 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto cicloalifático contendo 5 - 10 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto alifático contendo 8 - 13 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático, contendo 6 - 15 átomos de carbono.

[00024] Exemplos de isocianatos polifuncionais incluem mas não são limitados a diisocianato de etileno; diisocianato de 1,4-tetrametileno; diisocianato de 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecano, ciclobutano-1,3-diisocianato; cicloexano-1,3- e -1,4-diisocianato e misturas destes isômeros; diisocianato de isoforona; diisocianato de 2,4- e 2,6-hexaidrotolueno e misturas destes isômeros; dicitcloexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI ou HMDI hidrogenado); 1,3- e 1,4-fenileno diisocianato; 2,4- e 2,6-tolueno diisocianato e misturas destes isômeros (TDI); difenilmetano-2,4,4'-e/ou -4,4'-diisocianato (MDI); naftileno-1,5-diisocianato; trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato; polifenil-polimetileno-polilisocianatos do tipo que pode ser obtido condensando-se anilina com formaldeído, seguido por fosgenação (MDI polimérico); diisocianatos de norbornano; m- e p-isocianatofenil sulfonilisocianatos; aril poliisocianatos perclorados;

isocianatos polifuncionais modificados, contendo grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofonato, grupos isocianurato, grupos ureia ou grupos biureto; isocianatos polifuncionais, obtidos por reações de telomerização; isocianatos polifuncionais contendo grupos éster; e isocianatos polifuncionais contendo grupos ácido graxo poliméricos. Aqueles hábeis na técnica reconhecerão que é também possível utilizarem-se misturas dos isocianatos polifuncionais descritos acima, preferivelmente usando-se mistura de MDI polimérico e mistura de isômeros de MDI, tais como M150 (MI 50 é uma mistura de 50% em peso 2, 4'-MDI e 50% em peso 4,4'-MDI).

[00025] A relação em peso da mistura de MDI polimérico para isômero MDI pode ser entre 0,25 e 10, preferivelmente entre 0,5 e 4.

[00026] Em uma forma de realização, a presente invenção contém 10% a 30% em peso de frações de mistura de isômero MDI, com base na composição de argamassa.

[00027] Os poliois polifuncionais, adequados para uso na presente invenção, pode incluir mas não são limitados a poliéter poliois, poliéster poliois, poliois biorrenováveis, poliois poliméricos, um poliol não inflamável tal como um poliol contendo fósforo ou um poliol contendo halogêneo. Tais poliois podem ser usados sozinhos ou em combinação adequada como uma mistura.

[00028] A funcionalidade geral dos poliois usados na presente invenção é entre 2 a 3. O MW dos poliois pode ser entre 500 e 10000, preferivelmente entre 500 e 5000.

[00029] A proporção de ditos poliois polifuncionais é geralmente entre 10 e 80% em peso, preferivelmente entre 20 e 50%, com base na composição de argamassa.

[00030] Os poliéter poliois para uso na presente invenção incluem poliéter poliois de óxido de alquilenos, tais como poliéter poliois de óxido de etileno e poliéter poliois de óxido de propileno e copolímeros de óxido de

etileno e propileno, com grupos hidroxila terminais derivados de compostos poliídricos, incluindo diois e triois; por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, 1,3-butano diol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, neopentil glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano e poliois de baixo peso molecular similares.

[00031] Diferente de muitas outras composições de argamassa PU da técnica anterior, a presente composição de argamassa PU compreende um prepolímero derivado de pelo menos um poliéter poliol compreendendo quantidade relativamente baixa de unidades óxido de etileno, tipicamente entre 0% em peso e 50% em peso, preferivelmente entre 5% em peso e 30% em peso, muitíssimo preferivelmente entre 10 e 20% em peso, com base nas unidades de óxido de alquilenos totais, presentes em dito poliéter poliol. Dito poliéter poliol, contendo quantidades relativamente baixas de unidades óxido de etileno, está geralmente presente em quantidades variando entre 0 e 60% em peso, preferivelmente entre 10 e 50% em peso, com base na composição de prepolímero.

[00032] Os poliois poliéster para uso na presente invenção incluem mas não são limitados àqueles produzidos reagindo-se um ácido dicarboxílico com um excesso de diol, por exemplo, ácido adípico com etileno glicol ou butanodiol, ou reação de uma lactona com um excesso de um diol, tal como caprolactona com propileno glicol. Além disso, os poliésteres poliois para uso na presente invenção podem também incluir: poliois alifáticos lineares ou levemente ramificados (principalmente adipatos) com grupo hidroxila terminal; poliésteres aromáticos de baixo peso molecular; policaprolactonas; policarbonato poliol. Aqueles poliois alifáticos (principalmente adipatos) lineares ou levemente ramificados, com grupo hidroxila terminal são produzidos reagindo-se ácidos dicarboxílicos com um excesso de diois, triois e sua mistura; aqueles ácidos dicarboxílicos incluem mas não são limitados a, por exemplo, ácido adípico, ácidomisturado AGS; aqueles diois, triois

incluem mas não são limitados a, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, glicerol, trimetilolpropano e pentaeritritol. Aqueles poliésteres aromáticos de baixo peso molecular incluem produtos derivados dos resíduos do processo de produção de tereftalato de dimetila (DMT), comumente referidos como destilação DMT, produtos derivados da glicólise de garrafas de poli(etilenotereftalato) (PET) recicladas ou fita magnética com subsequente reesterificação com diácidos ou reação com óxidos de alquilenos, e produtos derivados da esterificação direta de anidrido ftálico. As policaprolactonas são produzidas pela abertura de anel de caprolactonas na presença de um iniciador e catalisador. O iniciador inclui etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, glicerol, trimetilolpropano e pentaeritritol. Os poliois de policarbonato são derivados de ácido carbônico - que pode ser produzido através da policondensação de diois com fosgênio, embora a transesterificação de diois, comumente hexano diol, com um éster de ácido carbônico, tal como difenilcarbonato.

[00033] Os poliois biorrenováveis adequados para uso na presente invenção incluem óleo de rícino, óleo de girassol, óleo da parte central da palma, óleo de palma, óleo de canola, óleo de semente de colza, óleo de soja, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de oliva, óleo de algas e suas misturas.

[00034] Exemplos de poliois polifuncionais também incluem mas não são limitados a poliois de enxerto ou poliois modificados por poliureia. Poliois de enxerto compreendem um triol em que os vinil monômeros são enxerto copolimerizado. Monômeros de vinilo adequados incluem, por exemplo, estireno ou acrilonitrila. Um poliol modificado por poliureia é um poliol contendo uma dispersão de poliureia formada pela reação de uma diamina e um diisocianato, na presença de um poliol. Uma variante de poliois modificados por poliureia são poliois de poliadição de poliisocianato (PIPA), que são formados pela reação in situ de um isocianato e uma alcanolamina em

um poliol. O poliol não inflamável, por exemplo, pode ser um poliol contendo fósforo, obtível pela adição de um óxido de alquilenos em um composto de ácido fosfórico. Um poliol contendo halogêneo pode, por exemplo, ser aqueles obtíveis por polimerização de abertura de anel de epicloridrina ou óxido de triclorobutileno.

[00035] A invenção pode permitir o controle da hidrofilicidade da composição de argamassa PU da presente invenção, mudando-se a quantidade de Monol que ajuda a emulsificar o prepolímero em água.

[00036] Em uma forma de realização, o composto contendo hidroxila monofuncional é um polímero de óxido de polietileno com grupo hidroxila terminal, polioxietileno-polioxipropileno Monois ou uma mistura dos mesmos, preferivelmente Metoxipolietileno Glicol (MOPEG). O peso molecular (MW) do Monol pode ser entre 100 e 10.000, preferivelmente entre 200 e 5.000.

[00037] Em ainda outra forma de realização, a proporção de Monol em percentagem em peso de prepolímero de isocianato é entre 0,1 e 10, preferivelmente entre 0,5 e 6.

[00038] De acordo com uma forma de realização, a relação de NCO/OH de grupos isocianato presentes no prepolímero para grupos hidroxila presentes no prepolímero é entre 1:0,02 e 1:0,5, preferivelmente entre 1:0,05 e 1:0,1.

[00039] O teor de NCO do prepolímero da presente invenção é geralmente entre 3 e 18% em peso.

[00040] Na presente invenção, a composição de argamassa PU pode ainda incluir um ou mais componentes auxiliares. Exemplos de componentes auxiliares incluem mas não são limitados a plastificantes, agente de acoplamento de silano, catalisadores, estabilizadores de célula, Tensoativos aniônicos, cargas, agentes de dilatação ou qualquer combinação deles.

[00041] Em uma forma de realização, a proporção dos componentes

auxiliares presentes na composição de argamassa PU é de entre 5 e 80% em peso, preferivelmente entre 10 e 60% em peso.

[00042] Os plastificantes podem incluir mas não são limitados a plastificantes de ftalato, plastificantes de tereftalato, plastificantes de sulfonamida, plastificantes de benzoato e plastificantes de fosfato. Esses plastificantes são comercialmente disponíveis, tais como dibutil ftalato (DBP), diisobutil ftalato (DIBP), dioctil ftalato (DOP), triaril fosfato (tal como TEP), 1,4-CHDM dibenzoato, dipropileno glicol dibenzoato, dietileno glicol dibenzoato, isononil benzoato, trigliceril tribenzoato e fenil ésteres de n-parafinas sulfonadas, produzidas por companhias tais como Bayer AG (Mesamoll and Mesamoll II). Mais preferivelmente, é propileno carbonato, éster dibásico (DBE), trietilfosfato e qualquer combinação deles.

[00043] O agente de acoplamento de silano para uso na presente invenção incluem aqueles representados pela fórmula $X-R-Si-(Y)_3$, em que X pode ser um grupo reativo isocianato, selecionado do grupo amina, grupo hidroxila ou grupo tiol, Y pode ser grupo alcóxi e R é selecionado dos grupos compreendendo grupos éster aromático ou alifático.

[00044] A proporção do agente de acoplamento silano presente na composição de argamassa PU pode ser entre 0,05 e 10% em peso, preferivelmente entre 0,1 e 5% em peso, tal como entre 0,5 e 3% em peso.

[00045] Foi agora surpreendentemente constatado que, pela adição de agente de acoplamento de silano, a composição de argamassa PU é obtida composição de argamassa PU de intensidade mais adesiva nos substratos.

[00046] Catalisadores que aumentam a formação de ligações uretano e ureia podem ser usados, por exemplo, composto de estanho, tal como um sal de estanho de um ácido carboxílico, p. ex., dilaurato de dibutilestanho, acetato estanoso e octoato estanoso; aminas, p. ex., dimetilcicloexilamina e trietileno diamina.

[00047] Os estabilizadores de célula podem incluir, por exemplo,

Tensoativos de silício ou Tensoativos aniônicos. Exemplos de Tensoativos de silício adequados incluem mas não são limitados a polialquilsiloxanos, dimetilpolissiloxano modificado por poliol polioialquileno, dimetilpolissiloxano modificado por glicol alquileno, ou qualquer combinação deles.

[00048] Tensoativos aniônicos adequados incluem mas não são limitados a sais de ácidos graxos, sais de ésteres de ácido sulfúrico, sais de ésteres de ácido fosfórico, sulfonatos, ou qualquer combinação deles.

[00049] Cargas podem ser usadas para aumentar a densidade e as propriedades de suporte de carga das espumas de poliuretano. Cargas adequadas incluem mas não são limitadas a sulfato de bário ou carbonato de cálcio.

[00050] Um agente de sopragem pode também ser adicionado à formulação, que pode ser um agente de sopragem exotérmico ou endotérmico ou uma combinação de ambos. Qualquer agente de sopragem conhecido usado na preparação da espuma pode ser usado na presente invenção como um agente de sopragem. Exemplos de agentes de dilatação químicos incluem compostos gasosos, tais como nitrogênio ou dióxido de carbono, gás (p. ex., CO₂), compostos de modelagem tais como azodicarbornamidas, carbonatos, bicarbonatos, citratos, nitratos, boroidretos, carbetois tais como carbonatos e bicarbonatos alcalinos terrosos ou de metal alcalino, p. ex., bicarbonato de sódio e carbonato de sódio, carbonato de amônio, diaminodifenilsulfona, hidrazidas, ácido malônico, ácido cítrico, monocitrato de sódio, ureias, metil éster azodicarbônico, misturas de diazabicyclooctano e ácido/carbonato. Exemplos de agentes de dilatação físicos incluem líquidos voláteis tais como cloro-fluorocarbonos, hidrocarbonetos parcialmente halogenados ou hidrocarbonetos não halogenados como propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano e/ou neopentano.

[00051] A presente invenção também provê um processo para a

preparação do prepolímero de isocianato, que compreende a reação de um isocianato polifuncional, um poliálcool polifuncional compreendendo pelo menos um poliéter poliálcool contendo uma quantidade relativamente baixa de unidades óxido de etileno como descrito acima, e um composto contendo hidroxila monofuncional. Uma maneira preferível de reagir é primeiro misturar um poliálcool polifuncional e um composto contendo hidroxila monofuncional e então adicionar um isocianato polifuncional, para obter uma composição de prepolímero de isocianato.

[00052] A presente invenção também provê um processo para preparação da composição de argamassa PU da invenção, adicionando-se os necessários componentes auxiliares ao prepolímero de isocianato.

[00053] Os processos de síntese do prepolímero de isocianato são conhecidos na técnica (vide, por exemplo, Polyurethanes Handbook 2ª edição, G. Oertel, 1994).

[00054] Além disso, a presente invenção também provê o uso das composições de argamassa de poliuretano e composições de prepolímero de isocianato para parada rápida de vazamento de líquido e controle de infiltração em exploração de perfuração de núcleo para mineração e gás de xisto, escavação de fundação e juntas de túnel subterrâneo.

[00055] Em uma forma de realização, a composição de argamassa PU é suprida a uma zona de vazamento de água alvo de um local de exploração de mineração subterrâneo, onde a pressão da água está acima de 3 MPa. A composição é curada para formar um sólido em cerca de 30 minutos e o problema de vazamento de água é resolvido. Mais tarde, amostra foi retirada e constatado que o material de argamassa tinha alcançado excelente adesão nos arredores e a dureza do sólido pode alcançar Shore A 85.

[00056] A composição de argamassa da presente invenção pode curar em um sólido sob pressão de água de 1 MPa a 20 MPa.

[00057] Os exemplos que agora seguem devem ser considerados

exemplares da presente invenção e não delimitativos dela de forma alguma.

MATÉRIAS PRIMAS

[00058] **Isocianato A:** compostos de isocianato polifuncionais, com funcionalidade em torno de 2,8, valor isocianato em torno de 30% em peso de grupos NCO (peso grupo = 42);

[00059] **Isocianato B:** isômeros MDI e seus compostos de mistura com valor isocianato de 33,5% em peso grupos NCO (peso grupo = 42);

[00060] **Isocianato C:** compostos de isocianato polifuncional emulsificáveis com funcionalidade em torno de 2,7, valor isocianato em torno de 29% em peso grupos NCO (peso grupo = 42);

[00061] **Poliol A:** um poliéter polioliol de óxido de etileno-óxido propileno trifuncional, com 10% de unidades de óxido de etileno em todas as unidades de óxido de alquilenos; tem um peso molecular em torno de 4000;

[00062] **Poliol B:** um poliéter polioliol de óxido de propileno-óxido de etileno bifuncional, com 10% de unidades de óxido de etileno em todas as unidades de óxido de alquilenos; tem um peso molecular em torno de 4000;

[00063] **Poliol C:** um poliéter polioliol baseado em propileno glicol bifuncional; tem um peso molecular em torno de 2000;

[00064] **Poliol D:** um poliéter polioliol baseado em anidrido ftálico-glicol bifuncional; tem um peso molecular em torno de 2000;

[00065] **Poliol E:** um polioliol baseado em óleo de soja modificado-epóxi trifuncional; tem um peso molecular em torno de 800;

[00066] **Monol F:** um polietileno glicol monometil éter com peso molecular em torno de 800;

[00067] **Poliol G:** um poliéter polioliol baseado em etilenodiamina, com um peso molecular em torno de 300;

[00068] **DMDEE:** 2,2'-dimorfolino dietil éter

[00069] **DBE:** éster dibásico

[00070] **TEP:** trietilfosfato

- [00071] **Agente de acoplamento de silano:** bis(trimetoxissililpropil)amina
- [00072] **Agente estável em espuma:** TEGOSTAB® B8443 da Evonik Degussa

Exemplo 1

Formulação

27,4 partes em peso de Polioliol A
3,0 partes em peso de Polioliol D
39,3 partes em peso de Isocianato A
10,0 partes em peso de isocianato B
13,3 partes em peso de éster dibásico (DBE)
6,0 partes em peso de Monol F
1 parte em peso de bis(trimetoxissililpropil)amina

Procedimento

[00073] Todos os poliois e os componentes auxiliares, se necessário, foram secados a 100 °C por 2 ~ 3 horas, para ter-se um teor de água abaixo de 400 ppm. Os poliois A e D, Monol F e isocianatos A e B foram misturados nas proporções indicadas acima e agitados em um copo fechado a 75 °C por 2 horas, para obter-se uma composição de prepolímero de isocianato. Em seguida aditivos como DBE, Bis(trimetoxissililpropil)amina e catalisador DMDEE foram carregados para obter-se a composição de argamassa PU.

Resultados

[00074] Após verter a amostra resultante dentro de água sem mistura mecânica, e então impor alta pressão de água na amostra, a amostra curou em um sólido em cerca de 30 minutos sob pressão de água acima de 3 MPa.

Exemplo 2

Formulação

41,7 partes em peso Polioliol B
6,0 partes em peso Polioliol E

- 22,0 partes em peso Isocianato A
- 13,0 partes em peso Isocianato B
- 11,3 partes em peso trietilfosfato (TEP)
- 4,0 partes em peso Monol F
- 2,0 partes em peso Bis(trimetoxissililpropil)amina

Procedimento

[00075] Todos os poliois e os componentes auxiliares, se necessário, foram secados a 100°C por 2 ~ 3 horas, para ter-se um teor de água abaixo de 400 ppm. Os poliois B e E, Monol F e isocianatos A e B foram misturados nas proporções indicadas acima e agitados em um copo fechado a 75°C por 2 horas para obter-se uma composição de prepolímero de isocianato. Em seguida aditivos como TEP, Bis(trimetoxissililpropil)amina e catalisador DMDEE foram carregados para obter a composição de argamassa PU.

Resultados

[00076] Após verter a amostra resultante em água sem mistura mecânica e então impor alta pressão de água na amostra, a amostra foi curada em um sólido em cerca de 30 minutos sob pressão de água acima de 3 MPa.

Exemplo 3

Formulação

- 12,0 partes em peso Poliol C
- 48,3 partes em peso Isocianato A
- 9,9 partes em peso Isocianato B
- 29,4 partes em peso DBE (éster dibásico)
- 0,4 partes em peso agente estável espuma

Procedimento

[00077] Todos os poliois e os componentes auxiliares, se necessário, foram secados a 100°C por 2 ~ 3 horas para ter-se um teor de água abaixo de 400 ppm. O poliol C e isocianatos A e B foram misturados nas proporções indicadas acima e agitados em um copo fechado a 75 °C por 2 horas, para

obter-se uma composição de prepolímero de isocianato. Em seguida aditivos como DBE, catalisador DMDEE e estabilizador de espuma B8443 foram carregados para obter-se a composição de argamassa PU.

Resultados

[00078] Após verter a amostra resultante em água, sem mistura mecânica, e então impor alta pressão de água na amostra, a amostra não pode curar em um sólido, porém permaneceu uma forma líquida sob pressão de água acima de 1 MPa, mesmo embora pudesse formar uma argamassa de espuma sob condições ambientes. Por conseguinte, este exemplo é um exemplo comparativo.

Exemplo 4

Formulação

15,5 partes em peso Poliol A
 40,1 partes em peso Poliol B
 17,4 partes em peso Isocianato B
 27,0 partes em peso DBE (éster dibásico)

Procedimento

[00079] Todos os poliois e os componentes auxiliares, se necessário, foram secados a 100 °C por 2 ~ 3 horas, para ter-se um teor de água abaixo de 400 ppm. Os poliois A, B e isocianato B foram misturados nas proporções indicadas acima e agitados em um copo fechado a 75 °C por 2 horas, para obter-se uma composição de prepolímero de isocianato. Em seguida aditivos como catalisador DMDEE foram carregados para obter-se a composição de argamassa PU.

Resultados

[00080] Após verter a amostra resultante em água sem mistura mecânica e em seguida impor alta pressão de água na amostra, a amostra curou em um gel mole em torno de 30 minutos. Entretanto, seu desempenho de adesão em superfície de concreto úmida foi fraco e sua forma de gel mole

resultou em facilmente descascar durante o processo de perfuração. Por conseguinte, este exemplo é um exemplo comparativo.

EXEMPLO 5

Formulação

A primeira parte:

100 partes em peso de Isocianato C

A segunda parte:

40 partes em peso de Poliol G

40 partes em peso de agente Dilute

20 partes em peso de DBE

Procedimento

[00081] As duas partes foram misturadas em uma relação de 1:1 em peso; a amostra resultante foi vertida em água sem mistura mecânica e então elevada pressão de água foi imposta na amostra.

Resultados

[00082] A amostra não pode curar em um sólido, porém permaneceu uma forma líquida sob pressão de água acima de 1 MPa, mesmo embora pudesse formar forma sólida rígida sob condições ambientes. Por conseguinte, este exemplo é um exemplo comparativo.

Tabela 1. Equilíbrio do efeito de hidrofiliicidade e hidrofobicidade sobre a Reatividade de Isocianatos, sob alta pressão de água

	1 MPa 10 minutos	2 MPa 10 minutos	5 MPa 10 minutos	10 MPa 30 minutos
Exemplo 3	nenhuma reação	nenhuma reação	nenhuma reação	
Exemplo 4	gel	gel	gel	gel
Exemplo 1		sólido	sólido	

[00083] A Tabela 1 mostra que a argamassa de poliuretano hidrofóbica, muito similar à que é descrita em CN102093536 e CN102079862A, não pode curar sob pressão de água acima de 1 MPa (Figura 1A), mesmo embora possa formar argamassa de espuma sob condições ambientes (Figura 1B). A argamassa de poliuretano hidrofílica, muito similar àquelas descritas em CN102093537 e CN102079863A, pode curar para

formar um gel mole com fracas propriedades mecânicas sob elevada pressão de água (Figura 1C). Além disso, como mostrado na Tabela 2, as composições de argamassa PU da presente invenção podem obter boas propriedades de moldagem de película e mecânicas e boa adesão ao substrato sob alta pressão de água, o que é crítico em resposta rápida para controle de vazamento de fluido durante exploração de perfuração de núcleo.

Tabela 2. Desempenho de argamassas PU em condição ambiente vs. alta pressão de água

	Condições ambientes		Alta pressão de água		
	Adesão em concreto seco	Amostra de cura	Adesão a concreto úmido	Amostra de cura	Formação de película sob água
Exemplo 3	boas	espuma rígida	fraca	nenhuma reação	fraca
Exemplo 4	boas	gel	fraca	gel	boa
Exemplo 2	boas	espuma semi-rígida	Boa	sólida	boa

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de argamassa de poliuretano, caracterizada pelo fato de que é curável em um sólido sob pressão de água de 3 Mpa a 20 Mpa e obtida adicionando-se um agente de acoplamento silano a um prepolímero de isocianato, em que a composição de prepolímero de isocianato é obtida reagindo-se um isocianato polifuncional, um poliol polifuncional e um composto contendo hidroxila monofuncional, em que o poliol polifuncional compreende pelo menos um poliéter poliol contendo 5 - 30% em peso de unidades óxido de etileno baseadas nas unidades de óxido de alquilenos totais, em que o peso molecular do composto contendo hidroxila monofuncional é entre 100 e 800, uma relação NCO/OH do grupo isocianato presente para os grupos hidroxila presentes na composição de prepolímero é entre 1:0,05 e 1:0,1, e em que o teor de NCO do pré-polímero de isocianato é entre 3 e 18% em peso.

2. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o isocianato polifuncional é um MDI polimérico ou uma mistura de isômero MDI ou uma mistura dos mesmos.

3. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a relação em peso da mistura de MDI polimérico para isômero MDI é entre 0,25 e 10, preferivelmente entre 0,5 e 4.

4. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliol polifuncional compreende ainda um poliéster poliol, um poliol biorrenovável ou uma mistura dos mesmos.

5. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto contendo hidroxila monofuncional é um polímero de óxido de polietileno com grupo hidroxila

terminal, monois de polioxietileno-polioxipropileno ou uma mistura dos mesmos.

6. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o peso molecular do poliálcool polifuncional é entre 500 e 10.000, preferivelmente entre 500 e 5000.

7. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a proporção do composto contendo hidroxila monofuncional em percentagem em peso do prepolímero é entre 0,1 e 10, preferivelmente entre 0,5 e 5, mais preferivelmente entre 1 e 3.

8. Composição de argamassa de poliuretano de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende ainda componentes auxiliares selecionados de um plastificante, um catalisador, um estabilizador de célula, um tensoativo aniônico, um enchedor, um agente de sopragem ou uma mistura dos mesmos.

9. Processo para preparação da composição de argamassa de poliuretano como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende adicionar um agente de acoplamento silano e, opcionalmente, componentes auxiliares a um prepolímero de isocianato, em que os componentes auxiliares são selecionados de um plastificante, um agente de acoplamento silano, um catalisador, um estabilizador de célula, um tensoativo aniônico, um enchedor, um agente de sopragem ou uma mistura dos mesmos.

10. Uso de uma composição de argamassa de poliuretano como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser para parada rápida de vazamento de líquido e controle de infiltração em exploração de perfuração de núcleo para mineração e gás de xisto, escavação de fundação e juntas de túnel subterrâneo.

Figura 1

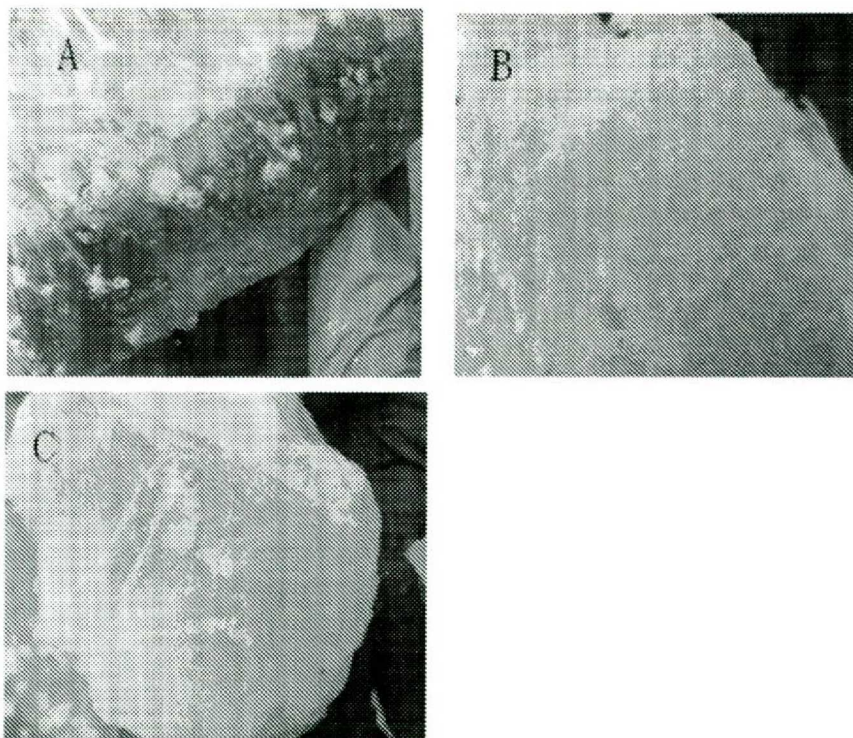


Figura 2

