



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 789**

51 Int. Cl.:  
**C04B 24/32** (2006.01)  
**C04B 24/26** (2006.01)  
**C09K 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04722284 .9**  
86 Fecha de presentación : **22.03.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1608602**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Utilización de una composición de polímero reticulada como componente de absorción de agua en materiales de estanqueidad y absorbentes.**

30 Prioridad: **31.03.2003 DE 103 14 599**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.10.2007**

73 Titular/es: **Thomas Mang**  
**Saalangerstrasse 40**  
**82377 Penzberg, DE**

72 Inventor/es: **Mang, Thomas**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 281 789 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 281 789 T3

## DESCRIPCIÓN

Utilización de una composición de polímero reticulada como componente de absorción de agua en materiales de estanqueidad y adsorbentes.

5

La presente invención se refiere a una composición de estanqueidad hinchable por agua que comprende una matriz constituida por cauchos y un material en forma de partículas distribuido en la misma con un diámetro de partículas comprendido entre 5 y 5.000  $\mu\text{m}$ .

### 10 Estado de la técnica

Las composiciones poliméricas absorbedoras de agua o hinchables por agua son conocidas desde hace tiempo.

15

De este modo, el documento WO 99/35208 describe una composición de estanqueidad hinchable por agua que, además de una matriz formada por componentes elastoméricos, comprende materiales absorbedores de agua en forma de partículas integrados en la misma. Los materiales absorbedores de agua están constituidos por materiales en forma de partículas que consisten en una combinación de polisacáridos y otros polímeros sintéticos con una elevada actividad absorbedora de agua. Estos materiales utilizados adicionalmente con una elevada actividad absorbedora de agua son polímeros en forma de granulado o polvo muy hinchable. Como particularmente adecuados, deben mencionarse polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico lineales con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 5.000 y 70.000, y polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico reticulados transversalmente con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.000.000 y 5.000.000. En este caso, las partículas de la combinación presentan un tamaño promedio de partículas comprendido preferentemente entre 400 y 800  $\mu\text{m}$ . Las composiciones de estanqueidad hinchables por agua descritas en dicho documento son particularmente adecuadas para las así designadas obturaciones preformadas, tal como las que se utilizan para la estanqueización de construcciones en construcción de edificios, obras subterráneas o túneles y en construcciones industriales.

20

25

Por el documento EP 0 858 478 B1 se conocen productos de hidrogel absorbedores de agua, en forma de espuma y reticulados que se proponen para su utilización como material de estanqueidad.

30

El documento WO 00/78888 da a conocer masas de estanqueidad monocomponente que pueden aplicarse en forma pastosa sobre componentes y endurecerse sobre los mismos. Este tipo de masas de estanqueidad se utilizan en construcción de edificios, obras subterráneas y obras de ingeniería, y generalmente comprenden una matriz compuesta por aceites de silicona no reticulados, polisulfuros y/o prepolímeros de poliuretano. El agente reticulante sirve para constituir un elastómero a partir del material de matriz mediante reacciones de reticulación. Como componentes hinchables por agua o absorbedores de agua, las masas de estanqueidad contienen un material absorbedor de agua en forma de partículas que, nuevamente, está constituido por una combinación de polisacáridos y polímeros, tal como se ha descrito anteriormente.

35

40

En general, en la industria de la construcción existe una gran necesidad de materiales de estanqueidad. Los materiales de estanqueidad se utilizan para estanqueizar ampliamente juntas y grietas en la zona de aguas subterráneas o en canales y túneles contra la penetración de agua. En el estado de la técnica, para ello se proponen diversos materiales compuestos por líquidos, pastas o cintas. Resultan particularmente eficaces los materiales de estanqueidad hinchables por agua, que absorben el agua que penetra y aumentan su volumen. Gracias a la presión de hinchado y de compresión debida a la absorción de agua, una junta o ranura se mantiene siempre herméticamente cerrada, incluso tras sufrir movimientos, tal como en hundimientos.

45

Un problema particular de este tipo de materiales de estanqueidad hinchables por agua consiste en que no sólo tiene lugar una disminución considerable de las propiedades de hinchado con respecto a agua con contenido en electrolitos, sino que además, en caso de ciclos repetidos de hinchado y secado, se observa una disminución considerable de las propiedades de absorción de agua en su conjunto.

50

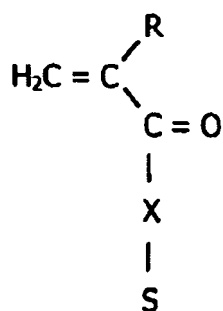
En consecuencia, el objetivo de la invención consiste en dar a conocer un material de absorción polimérico que, por un lado, muestre una capacidad de absorción suficiente con respecto a agua con contenido en electrolitos y, por otro lado, cuyas propiedades de absorción de agua o de hinchado por agua no empeoren sustancialmente tras ciclos repetidos de hinchado y secado, particularmente con agua con contenido en electrolitos.

55

Este objetivo se alcanza mediante una composición polimérica eventualmente reticulada que contiene, por lo menos, un polímero basado en acrilatos y/o metacrilatos no iónicos hidrófilos. Preferentemente, los acrilatos y/o metacrilatos no iónicos hidrófilos presentan la fórmula general:

60

65



en la que R = H o un grupo metilo, X = O o NH y S es un grupo no iónico y proporciona propiedades hidrófilas. Un grupo no iónico que proporciona propiedades hidrófilas en el sentido de la presente invención es, por ejemplo, una cadena de polialquilenglicol. Una cadena de este tipo puede ser ramificada o lineal y presentar otros sustituyentes. La cadena presenta la fórmula  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{Z}$ , con  $m = 3$  a 1.000 y Z = H o un resto alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ . Son particularmente preferentes las cadenas de polialquilenglicol en las que  $m = 5$  a 200.

Los polímeros según la invención no deben estar necesariamente constituidos exclusivamente por los acrilatos y/o metacrilatos no iónicos hidrófilos como unidades monoméricas, sino que pueden contener además otros componentes monoméricos que consisten en ésteres de ácido acrílico usuales, amidas de ácido acrílico usuales y eventualmente derivados sustituidos de estos derivados de ácido (met)acrílico. Como comonómeros también pueden tolerarse derivados de ácido acrílico con grupos funcionales iónicos en determinadas cantidades.

Según la invención, preferentemente, se preparan polímeros en los que los acrilatos y/o (met)acrilatos no iónicos hidrófilos presentan una proporción molar, como mínimo, del 30%.

Usualmente, los polímeros según la invención pueden presentarse como polímeros o copolímeros lineales o ramificados con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y 5.000.000.

Según la invención, también pueden utilizarse acrilatos o metacrilatos no iónicos hidrófilos que presentan diferentes grados de polimerización en la cadena lateral.

Para satisfacer los múltiples requisitos en la práctica, usualmente es necesario reticular los polímeros según la invención. Usualmente, como reticulantes se consideran reticulantes hidrófilos, tales como diacrilatos, triacrilatos, dimetacrilatos o trimetacrilatos o sus derivados amídicos. Los reticulantes se utilizan en una cantidad de hasta el 25% en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 10% en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,05 y el 2% en peso, respectivamente referidos a la composición polimérica (sin aditivos). Idealmente, la composición polimérica se reticula de tal modo que las unidades de acrilato están unidas entre sí por una unidad de etilenglicol o polietilenglicol, o por un alcohol polifuncional seleccionado de entre el grupo compuesto por dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol o N,N'-metilenbisacrilamida. Se obtienen propiedades particularmente ventajosas si se utiliza como monómero metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de hidroxipolietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol o acrilato de hidroxipolietilenglicol, así como mezclas, particularmente con una masa molar del polietilenglicol comprendida entre 200 y 15.000, preferentemente entre 300 y 6.000.

Como procedimiento de polimerización pueden utilizarse los procedimientos usuales. Son procedimientos ventajosos la polimerización por suspensión inversa y la polimerización en sustancia o solución. Según se requiera y según el método seleccionado, puede trabajarse con o sin disolvente. Usualmente, las temperaturas de reacción están comprendidas entre 0 y 250°C, preferentemente entre 15 y 150°C. En algunos casos puede resultar ventajoso llevar a cabo la reacción en la masa fundida, es decir, con una mezcla de reacción total o parcialmente fundida. El producto de polimerización puede presentarse en forma de gel o en forma de sólido. En caso de presentarse un gel, el mismo puede eventualmente secarse y triturarse.

Según una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, los polímeros hidrófilos no iónicos reticulados pueden prepararse, tal como se ha descrito anteriormente, como material absorbedor de agua o hinchable por agua en forma de partículas. Usualmente, el tamaño promedio de partículas está comprendido entre 5 y 5.000  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 25 y 1.000  $\mu\text{m}$ , y de forma particularmente preferente entre 100 y 800  $\mu\text{m}$  (diámetro).

Adicionalmente, el material según la invención puede contener otros componentes que pueden resultar importantes en el respectivo campo de aplicación que se desee. Éstos pueden consistir, por ejemplo, en lubricantes, agentes anti-envejecimiento, colorantes, expansores, plastificantes, agentes reticulantes para caucho, activadores de la reticulación, activadores, retardantes, agentes reticulantes para elastómeros, etc. Además, pueden estar presentes sustancias de relleno, tales como ácido silícico precipitado y/o pirógeno, silicatos, arena, polvo de mineral, tal como cuarzo, talco, mica, tiza, caolín, espato ligero, cal, dolomita, basalto, tierra de diatomeas, barita, feldespato, hollines, pigmentos de bola hueca poliméricos, madera, harina de madera, polvo de caucho y arcillas inorgánicas hinchables, tales como bentonita

## ES 2 281 789 T3

y bentonita derivatizada. Además, pueden utilizarse polisacáridos, particularmente almidones, derivados de almidón, celulosa, amilosa, amilopectina, dextrano, pectina, inulina, quitina, xantano, ácido algínico, alginatos, carragenanos y compuestos similares. Como plastificantes pueden utilizarse aceite mineral de naturaleza parafínica, nafténica o aromática, plastificantes de éster, tales como ftalato de dioctilo, plastificantes de éster basados en adipatos o sebacatos, ésteres de ácido fosfórico, ácido esteárico, ácido palmítico, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aunque también plastificantes poliméricos, tal como cauchos de bajo peso molecular.

La invención también se refiere a la utilización de la composición polimérica eventualmente reticulada como aditivo de hormigón. La composición polimérica reticulada puede mezclarse en la fabricación y procesamiento del hormigón. De este modo pueden ajustarse mejor las propiedades de flujo, de fraguado y de curado de la mezcla de hormigón a las necesidades prácticas. Además, la composición polimérica reticulada también puede utilizarse con fines estabilizadores o como agente expansivo de hinchado en preparaciones de hormigón. Se ha puesto de manifiesto que los polímeros para los objetivos de aplicación descritos en la presente descripción también pueden presentarse no reticulados.

Como otra forma de realización de la presente invención, se prepara una composición de estanqueidad hinchable por agua que, además de una matriz, comprende un material en forma de partículas distribuido en la misma, tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, un material de estanqueidad de este tipo puede presentarse como obturación preformada, es decir, como perfil sin fin, como cinta o como cordel. Preferentemente, en este caso, la matriz consiste en un caucho o un elastómero.

Como cauchos, pueden mencionarse caucho nitrílico, caucho nitrílico hidratado, caucho etilen-propilénico, caucho etilen-propileno-diénico, copolímeros de acetato de vinilo y etileno, así como terpolímeros de etileno, propileno, y dienos no conjugados, mezclas naturales de caucho, caucho polibutadiénico, poliisobutilénico, butilénico, caucho butilénico halogenado, copolímeros de butadieno con uno o varios monómeros polimerizables etilénicos insaturados, tales como estírol, acetonitrilo, metacrilato de metilo, poliacrilatos, poliéteres y polímeros de butadienos sustituidos, tal como clorbutadieno e isopreno, así como mezclas de diversos plásticos. Los cauchos que constituyen la matriz pueden reticularse o vulcanizarse adicionalmente hasta obtener elastómeros. Preferentemente, la matriz está compuesta por caucho natural vulcanizado, caucho cis-1,4-poliisoprenico vulcanizado, polibutadieno vulcanizado, cauchos estírol-diénicos vulcanizados y copolimerizados estadísticamente, caucho de acrilato vulcanizado, cauchos acrilnitril-diénicos vulcanizados, caucho etilen-propilénico vulcanizado, caucho isobutilen-isoprenico vulcanizado, caucho etilen-propileno-diénico vulcanizado, caucho de epíclorhidrina vulcanizado, caucho de silicona vulcanizado, caucho polisulfúrico vulcanizado, poliuretanos reticulados, así como elastómeros termoplásticos reticulados.

Los agentes de reticulación o agentes de vulcanización adecuados para el caucho y los agentes de reticulación adecuados para elastómeros son los usuales, es decir, por ejemplo, el azufre, los compuestos de azufre, peróxidos o similares.

Resulta particularmente ventajoso espumar las composiciones de estanqueidad hinchables por agua. Esto se lleva a cabo mediante medidas conocidas, por ejemplo, con ayuda de agentes expansores, tales como agua, bicarbonato de amonio, bicarbonato sódico o agentes expansores orgánicos, tal como sulfohidrazidas o azodicarbonamidas. Pueden producirse tanto espumas de poros abiertos como espumas de poros cerrados. Resulta particularmente preferente una estructura de espuma de poros abiertos con una densidad comprendida entre 0,4 y 2 g/cm<sup>3</sup>, y muy particularmente preferente con una densidad de aproximadamente 0,7 g/cm<sup>3</sup>.

En caso de utilizar masas de estanqueidad pastosas o líquidas que únicamente se curan al aire a través de la humedad, la matriz se constituye usualmente mediante aceites de silicona no reticulados, polisulfuros y/o prepolímeros de poliuretano. Habitualmente, estos materiales se curan por efecto de la humedad hasta obtener polímeros con propiedades elastoméricas. Además, en caso de utilizar masas de estanqueidad pastosas o líquidas, puede utilizarse una matriz compuesta por dos componentes y que se cura después de la mezcla de dichos componentes.

Con respecto a las composiciones poliméricas o composiciones de estanqueidad hinchables por agua conocidas, las composiciones según la invención presentan la ventaja de que la capacidad de hinchamiento con respecto a agua con contenido en electrolitos, por ejemplo agua del mar o agua de cemento, por un lado, y en agua con un contenido muy bajo en electrolitos, por ejemplo agua de lluvia, por otro lado, puede ser comparable. En aguas con un alto contenido en sales, y particularmente en aquellas con iones multivalentes, frecuentemente el hinchamiento es mejor que con los superabsorbentes usuales o masas de estanqueidad hinchables por agua según el estado de la técnica. En la práctica, esto significa que las composiciones según la invención satisfacen a la vez diversos perfiles de requisitos. Además, la capacidad de hinchamiento de la composición según la invención también se mantiene prácticamente constante cuando se llevan a cabo diversos ciclos húmedo-seco.

Frecuentemente, a las composiciones según la invención pueden añadirse superabsorbentes conocidos.

A partir de ensayos, pudo ponerse de manifiesto que las masas de estanqueidad según la invención (designadas cauchos hinchables en la presente memoria) no sólo presentan una absorción o un hinchamiento mejorados con respecto a agua con contenido en electrolitos, sino que también exhiben estabilidad de las propiedades de hinchamiento con respecto a ciclos húmedo-seco repetidos con agua con contenido en electrolitos.

## ES 2 281 789 T3

La absorción o hinchamiento mejorados con respecto a agua con contenido en electrolitos se pone de manifiesto ya para un contenido muy bajo en electrolitos, es decir, para un contenido en sales aproximado menor del 0,5% en peso, particularmente para ciclos húmedo-seco repetidos. Las masas de estanqueidad según el estado de la técnica muestran, después de pocos ciclos, particularmente si el agua con contenido en electrolitos contiene iones bivalentes o trivalentes, una capacidad de hinchamiento significativamente peor. En los productos según la invención, se observa regularmente una mejora con respecto a las capacidades de hinchamiento para ciclos húmedo-seco repetidos. Sin embargo, las propiedades particulares de los productos según la invención también se encuentran para un único hinchamiento con agua con contenido en electrolitos que presenta un contenido en sales particularmente alto, particularmente en agua del mar con un contenido en electrolitos desde mayor del 1% en peso hasta el 2 o el 4% en peso (mayoritariamente iones monovalentes junto con una pequeña proporción de iones bivalentes). En comparación con muchos productos del estado de la técnica, las composiciones según la invención exhiben una absorción de agua mejorada si se ponen en contacto una composición de estanqueidad con agua del mar.

Estas ventajas se ponen muy particularmente de manifiesto para cauchos hinchables espumados.

Según la cantidad utilizada de sustancias de relleno, la densidad de los cauchos hinchables espumados está comprendida entre 0,01 g/cm<sup>3</sup> y 2,0 g/cm<sup>3</sup>. Como sustancias de relleno pueden utilizarse principalmente: ácido silícico precipitado y/o pirógeno, silicatos, arena, polvo de mineral, tal como cuarzo, talco, mica, tiza, caolín, espato ligero, cal, dolomita; basalto, tierra de diatomeas, barita, feldespato, hollines, pigmentos de bola hueca poliméricos, madera, harina de madera, polvo de caucho y arcillas inorgánicas hinchables, tales como bentonita y bentonita derivatizada. Además, pueden utilizarse polisacáridos, particularmente almidones, derivados de almidón, celulosa, amilosa, amilopectina, dextrano, pectina, inulina, quitina, xantano, ácido algínico, alginatos, carragenanos y compuestos similares.

A efectos de retardar el hinchamiento o para otros objetivos, por ejemplo alcanzar unas propiedades mecánicas mejoradas o una estabilidad mejorada con respecto a sustancias químicas tales como disolventes orgánicos, ácidos y bases, pueden disponerse recubrimientos sobre las composiciones de estanqueidad formadas según la invención. En general, estos recubrimientos presentan entre 5 y 500 μm, preferentemente entre 20 y 300 μm. Una película recubridora de este tipo puede conseguirse de diversas maneras. Por ejemplo, por recubrimiento en un baño de inmersión o por pulverización. En la práctica son particularmente ventajosos los sistemas multicomponente, que se componen de dos o más cauchos con propiedades distintas (incluyendo combinaciones de cauchos con, por lo menos, un caucho hinchable o combinaciones de diferentes cauchos hinchables). Con estos sistemas multicomponente, por ejemplo, es posible producir juntas extremadamente eficaces. En comparación con las composiciones de cauchos hinchables conocidas, los cauchos hinchables según la invención presentan la ventaja de que la capacidad de hinchamiento con respecto a agua con contenido en electrolitos, por ejemplo agua del mar o agua de cemento, por un lado, y en agua con un contenido muy bajo en electrolitos, por ejemplo agua de lluvia, por otro lado, puede ser comparable. Esta propiedad hace posible integrar una mayor cantidad de superabsorbente en la matriz de elastómero, dado que en los superabsorbentes convencionales, como consecuencia de una presión de hinchamiento demasiado alta, puede producirse una descomposición del caucho hinchable en una proporción elevada del mismo.

*Ejemplos de fabricación del material en forma de partículas que se utiliza en las composiciones de estanqueidad según la invención*

### Ejemplo 1

*Fabricación de un superabsorbente mediante polimerización por suspensión inversa*

En un vaso de precipitados de 250 ml se introducen 9,5 g de metacrilato de metoxi-polietilenglicol-5000 (MPEG-5000-MA; Röhm AG) así como 0,5 g de metacrilato de hidroxietilo (HE-MA) y 0,5 g de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y, a continuación, se añaden 100 g de aceite hidráulico. La mezcla se calienta bajo agitación con un disco disolvedor (350-500 Upm) a 130°C, hasta que, al cabo de 5-10 min, el MPEG-5000-MA se ha fundido. A continuación se añaden 0,4 g de azobisisobutironitrilo (AIBN) y la mezcla se deja reaccionar durante 2 h a 130°C. Después de la subsiguiente refrigeración, el precipitado obtenido se separa mediante un filtro de vidrio fritado, se lava diversas veces con éter de petróleo y se seca durante 1 día a 50°C. Se obtiene un producto de grano fino.

### Ejemplo 2

*Fabricación de un superabsorbente en sustancia*

En un recipiente de yogur vacío se introducen 100 g de una solución acuosa al 75% de metacrilato de metoxi-polietilenglicol-2000 (MPEG-2000-MA, Bisomer S20W, Laporte) y 0,118 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), así como 2 g de una solución al 25% de trietanolamina. A continuación se añaden 100 g de una solución al 2,5% de peroxodisulfato sódico (NPS) recién preparada y se mezcla bien. Después de 60 min se ha constituido un gel que se extrae del recipiente, se tritura y se seca durante 2 días a 50°C. El producto secado de este modo se tritura hasta un tamaño de grano menor de 0,8 mm; las partículas mayores se separan por tamizado.

## ES 2 281 789 T3

### Ejemplo 3

#### *Fabricación de un caucho hinchable*

##### 5 a) *Preparación de la mezcla*

En una laminadora de laboratorio (fabricante: Schwabenthan, Berlín) se preparó la mezcla de caucho para el material de estanqueidad, siendo la relación entre las velocidades rotativas de los rodillos posterior y anterior (fricción) de aproximadamente 1,2. El rodillo anterior presentaba una velocidad rotativa de aproximadamente 12 U/min; temperatura del rodillo: 60°C, tiempo de masticación: 5-30 min.

Se dispusieron 100 partes de caucho natural (SMR, Uniroyal Aachen) en los rodillos, con una separación entre de aproximadamente 3 mm. La separación entre rodillos se redujo hasta que en el rodillo anterior ocurría una hoja homogeneizada continua de caucho. Para una masticación acelerada, el caucho se cortó repetidamente con un cuchillo. La masticación descompuso el caucho y, con ello, le confirió la consistencia necesaria.

Después de la masticación, se mezclaron 1,5 partes de óxido de zinc (activo), 2,5 partes de azufre (90% cristalino), 0,1 partes de disulfuro de dibenzotiozilo (Vulcazit DM, Bayer AG, Leverkusen), 1,2 partes de dietilditiocarbamato de zinc (Vulcazit LDA, Bayer AG, Leverkusen), 0,4 partes de disulfuro de tetrametiltiuramo (Vulcazit Thiuram, Bayer AG, Leverkusen), 1 parte de ácido esteárico y 7,5 partes de Porofof TSH Paste (espumante, Bayer AG, Leverkusen), así como 2 partes de óxido de cromo verde GX estándar.

A continuación, a 50 partes de esta mezcla de caucho se le añaden en porciones 25 partes de fécula de patata (empresa Müllers Mühle) y 25 partes del superabsorbente del ejemplo 2, las cuales se han mezclado previamente, esperando cada vez a que la cantidad correspondiente de mezcla de fécula de patata y de superabsorbente fuera absorbida por el caucho. La hoja homogeneizada se obtiene con una separación entre rodillos de 3 mm.

##### b) *Espumado, conformado, reticulación*

Las hojas homogeneizadas obtenidas de este modo se cortan en tiras con una anchura aproximada de 1 a 1,5 cm. Tres de estas tiras se superponen por presión y se introducen en un carril de aproximadamente 50 cm de longitud con una sección transversal de 2 cm x 2 cm. El molde se cierra y se introduce en el horno a 100°C durante 30 min. Posteriormente, el horno se calienta hasta 160°C (durante aproximadamente 30 min). A continuación, el molde se saca del horno y se enfría brevemente, y se extrae la tira del molde. Las cintas de estanqueidad obtenidas de este modo presentan una densidad aparente de 0,81 g/cm<sup>3</sup>. Después de 6 días, presentan un hinchamiento del 130% en volumen en una solución de sal común al 4%, y del 167% en volumen en una solución acuosa de Ca(OH)<sub>2</sub> saturada (10 g/l), y tras 14 días presentan un hinchamiento del 157% en volumen en una solución de sal común al 4%, y del 200% en volumen en una solución acuosa de Ca(OH)<sub>2</sub> saturada (10 g/l).

### 40 Ejemplo 4

Las hojas homogeneizadas obtenidas según el ejemplo 3a) se introducen en una extrusora de la empresa Brabender, Duisburg, ajustándose todas las zonas de calentamiento y el inyector a 80°C. El inyector presentaba un diámetro de 3 mm, el cilindro de 2,1 cm. El tornillo se hizo girar a una velocidad de 50 U/min. El extrudido en forma de embutido se espumó en el horno durante 30 min a 100°C y a continuación se vulcanizó a 160°C.

### Ejemplo 5

Análogamente al ejemplo 3, se prepararon cintas de estanqueidad, aunque en este caso con 11 partes de fécula de patata y 50 partes del superabsorbente del ejemplo 2. Las cintas de estanqueidad obtenidas de este modo presentan una densidad aparente de 0,75 g/cm<sup>3</sup>. Después de 4 días, presentan un hinchamiento del 186% en volumen en una solución de sal común al 4%, y del 230% en volumen en una solución acuosa de Ca(OH)<sub>2</sub> saturada (10 g/l). Tras 14 días presentan un hinchamiento del 229% en volumen en una solución de sal común al 4%, y del 300% en volumen en una solución acuosa de Ca(OH)<sub>2</sub> saturada (10 g/l). De este modo, se pone de manifiesto que, aumentando la proporción del superabsorbente preparado según el ejemplo 2 a la vez que reduciendo la proporción de fécula, puede aumentarse significativamente el hinchamiento. El alargamiento de rotura del material de estanqueidad es del 531%.

### Ejemplo 6

En un vaso de precipitados se introducen 25 g de metacrilato de hidroxietilo, 200 g de MPEG-2000-MA, 2,5 g de dimetacrilato de etilenglicol, 30 g de una solución acuosa al 25% de trietanolamina T85 (BASF), 25 g de una solución acuosa al 40% de acrilato de magnesio, así como 191,5 g de almidón. A continuación se añade una solución recién preparada de 5 g de peroxodisulfato sódico en agua desionizada y se mezcla bien. Después de 1 h, se extrae la masa y se seca a 50°C en un secador por recirculación de aire. El material obtenido, que es muy duro, se tritura a continuación en el molino de bolas hasta obtener tamaños de partículas menores de 1 mm.

## ES 2 281 789 T3

### Ejemplo 7

#### a) Preparación de la mezcla

5 En una laminadora de laboratorio (fabricante: Schwabenthan, Berlín) se introdujeron entre los rodillos 50 g del caucho EPDM (tipo EPT 6250, Bayer AG) triturado anteriormente, siendo la temperatura del rodillo anterior de 70°C y la temperatura del rodillo posterior de 60°C, y la separación entre rodillos se redujo cada vez a 3 mm, produciéndose el caucho como hoja homogeneizada. A continuación se introdujeron 50 g de caucho natural en los rodillos, se calentaron lentamente y se redujo la separación entre rodillo hasta que se pudo obtener una hoja homogeneizada. Cuando se hubo producido una hoja homogeneizada, se añadieron gota a gota 4 g de ftalato de dioctilo y, a continuación, se añadió el caucho EPDM en porciones. La hoja se corta cada vez y se hace pasar plegada a través de los rodillos.

A continuación, se mezclaron 1,893 g de peróxido de dicumilo (Merck AG), 5 g de Porofor TSH (hidracida de p-tolueno-sulfonato, Rhein Chemie Rheinbau GmbH) y 125 g del superabsorbedor del ejemplo 6.

15

#### b) Espumado, conformado, reticulación

Aproximadamente 75 g de la hoja homogeneizada se cortan en una superficie de 14 cm x 14 cm y se introducen en un molde con las mismas medidas, 14 cm x 14 cm x 0,5 cm. El molde se cierra y entre las placas se coloca una prensa. A continuación, la mezcla de caucho se espuma durante media hora a 100°C (con una presión de cierre para el molde de 100 bar) y posteriormente se vulcaniza durante 2 horas a 160°C. Después de extraer y enfriar el molde, se saca el caucho espumado del molde. Los cauchos hinchables obtenidos de este modo presentan una densidad aparente de 0,5 a 0,9 g/cm<sup>3</sup> y, con respecto a la masa, un hinchamiento del 132% en una solución de sal común al 4% tras 14 días. De este modo, se pone de manifiesto que, al añadir un superabsorbedor con contenido en almidón, incluso sin mezclar un polisacárido en la mezcla de caucho, se alcanza una tasa de hinchamiento elevada.

25

### Ejemplo 8

#### a) Preparación de la mezcla

30

En una laminadora de laboratorio (fabricante: Schwabenthan, Berlín) se introdujeron entre los rodillos 50 g del caucho EPDM (tipo EPT 6250, Bayer AG) triturado anteriormente, siendo la temperatura del rodillo anterior de 70°C y la temperatura del rodillo posterior de 60°C, y la separación entre rodillos se redujo repetidamente a 3 mm, produciéndose el caucho como hoja homogeneizada. A continuación se introdujeron 50 g de caucho natural en los rodillos, se calentaron lentamente y se redujo la separación entre rodillos hasta que se pudo obtener una hoja homogeneizada. Cuando se hubo producido una hoja homogeneizada, se añadieron gota a gota 4 g de ftalato de dioctilo y, a continuación, se añadió el caucho EPDM en porciones. La hoja se corta cada vez y se hace pasar plegada a través de los rodillos.

35

A continuación, se mezclaron 1,4 g de peróxido de dicumilo (Merck AG), 5 g de Porofor TSH (hidracida de p-tolueno-sulfonato, Rhein Chemie Rheinbau GmbH) y 125 g del superabsorbedor del ejemplo 6.

40

#### b) Espumado, conformado, reticulación

Aproximadamente 75 g de la hoja homogeneizada se corta en una superficie de 14 cm x 14 cm y se introducen en un molde con las mismas medidas, 14 cm x 14 cm x 0,5 cm. El molde se cierra y entre las placas se coloca una prensa. A continuación, la mezcla de caucho se espuma durante media hora a 100°C (con una presión de cierre para el molde de 100 bar) y posteriormente se vulcaniza durante 2 horas a 160°C. Después de extraer y enfriar el molde, se saca el caucho espumado del molde. Los cauchos hinchables obtenidos de este modo presentan una densidad aparente de 0,5 a 0,9 g/cm<sup>3</sup> y, con respecto a la masa, un hinchamiento del 176% en una solución de sal común al 4% tras 4 días. De este modo, se pone de manifiesto que una vulcanización más reducida provoca un mayor grado de hinchamiento en el caucho hinchable.

50

### Ejemplo 9

55

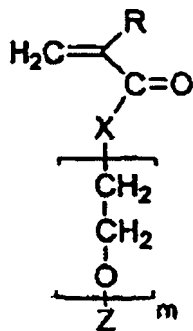
Análogamente al ejemplo 3, se prepararon cintas de estanqueidad, aunque en este caso con 63 partes del superabsorbedor del ejemplo 2 y sin fécula. Las cintas de estanqueidad obtenidas de este modo presentan una densidad aparente de 0,84 g/cm<sup>3</sup>. Después de 5 días, presentan un hinchamiento del 400% en volumen en agua desionizada, del 300% en volumen en agua del mar según ASTM D 1141-98 y del 375% en volumen en una solución acuosa de Ca(OH)<sub>2</sub> saturada (10 g/l). De este modo, se pone de manifiesto que las cintas de estanqueidad obtenidas de este modo presentan unas tasas de hinchamiento similares en medios con un contenido muy distinto en electrolitos. Además, eliminando la fécula y, con ello, con el posible aumento significativo de la proporción del superabsorbedor preparado según el ejemplo 2, pueden alcanzarse en muy poco tiempo tasas de hinchamiento extremadamente elevadas en aguas con contenido en electrolitos.

65

## REIVINDICACIONES

5 1. Composición de estanqueidad hinchable por agua que comprende una matriz constituida por cauchos y un material en forma de partículas distribuido en la misma con un diámetro de partículas comprendido entre 5 y 5.000  $\mu\text{m}$ , comprendiendo dicho material una composición polimérica reticulada que comprende, por lo menos, un polímero en el que la proporción de unidades de monómero derivadas de acrilatos o metacrilatos no iónicos hidrófilos es, por lo menos, del 30% en moles, presentando los acrilatos o metacrilatos no iónicos hidrófilos la fórmula general

10



15

20

25

en la que R = H o un grupo metilo, X = O o NH, m = 3 a 1.000 y Z = H o un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30

2. Composición de estanqueidad según la reivindicación 1, en la que el caucho se vulcaniza o se reticula hasta obtener un elastómero o una goma.

3. Composición de estanqueidad según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que m = 5 a 200.

35

4. Composición de estanqueidad según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que está presente una estructura de espuma de poros abiertos con una densidad comprendida entre 0,4 y 2 g/cm<sup>3</sup>.

5. Composición de estanqueidad según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el material presenta un tamaño promedio de partículas comprendido entre 100 y 800  $\mu\text{m}$ .

40

6. Utilización de una composición de estanqueidad hinchable por agua según una de las reivindicaciones anteriores como material de estanqueidad y absorción con respecto a agua con contenido en electrolitos en ciclos húmedo-seco repetidos.

45

50

55

60

65