(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 371 301**

(51) Int. CI.:
***C08F 222/10*** (2006.01)
***C09K 3/10*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08750216 .7**
(96) Fecha de presentación: **09.05.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2164881**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2010**

(54) Título: **UTILIZACIÓN DE UN POLÍMERO HINCHABLE PARA LA ESTANQUEIZACIÓN.**

(30) Prioridad:
**10.07.2007 DE 102007032403**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
**29.12.2011**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
**29.12.2011**

(73) Titular/es:
**EVONIK RÖHM GMBH**
**KIRSCHENALLEE**
**64293 DARMSTADT, DE**

(72) Inventor/es:
**SCHMITT, Bardo;**
**GOMEZ, Mario y**
**EBERT, Martina**

(74) Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

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).

## DESCRIPCIÓN

Utilización de un polímero hinchable para la estanqueización

El presente invento se refiere a la utilización de un polímero hinchable para la estanqueización.

**Estado de la técnica**

Los polímeros hinchables y su utilización en masas de estanqueidad son de por sí ya conocidos/as. Así, la solicitud de patente japonesa JP 62-129376 propone una composición, que es apropiada para la evitación de faltas de estanqueidad (fugas) en canales para aguas residuales sin liberación de agua. La composición contiene un (met)acrilato, en particular una sal de magnesio o sodio, un di(met)acrilato de poli(etilenglicol), en particular un (met)acrilato de poli(etilenglicol) soluble en agua, que puede contener 20-30 % en peso de unidades de mono(met)acrilato, y un catalizador de polimerización, en particular un agente iniciador redox.

La solicitud de patente europea EP 0 376 094 describe un agente para inyección que forma geles, destinado a la estanqueización de conducciones tubulares o de construcciones o para la formación de capas de suelos impermeables al agua sobre la base de ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico o metacrílico y de monómeros reticulantes. El agente debe de contener por lo menos 2 % en peso de una amina terciaria derivada del ácido acrílico o metacrílico, que forma un sistema iniciador en común con el peroxodisulfato. Como monómeros polimerizables por radicales, insaturados etilénicamente múltiples veces, reticulantes, se proponen en particular diacrilatos y dimetacrilatos de poli(etilenglicoles), que a ser posible deben de contener 1-10 radicales de óxido de etileno, así como una metilen-bis-acrilatoamida o -metacrilamida, acrilamido-metil-éteres y metacrilamido-metil-éteres de los mencionados poli(etilenglicoles).

La solicitud de patente japonesa JP 02-206657 utiliza para la estanqueización de faltas de estanqueidad frente al agua una mezcla líquida, que contiene un monómero, p.ej. acrilamida, un dimetacrilato de poli(etilenglicol) o n-metilolpropano, una resina polimérica que absorbe agua y un látex de caucho que se dispersa en agua, p.ej. un SBR, un NBR, un caucho natural o un caucho de neopreno. La mezcla líquida se hace reaccionar con un catalizador de la reacción, para dar el deseado material de estanqueización frente al agua.

La solicitud de patente japonesa JP 2003193032 A divulga un agente de estanqueización frente al agua, constituido sobre la base de una solución acuosa, que contiene un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) soluble en agua, un monómero en forma de electrólito aniónico, un alcohol con dos o más grupos hidroxilo y un catalizador de la polimerización. En este caso la relación ponderal del di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) al monómero en forma de electrólito aniónico debe de estar situada en el intervalo de 98:2 a 40:60. La proporción del monómero en forma de electrólito aniónico es de 5-70 % en peso, referida al peso total de la solución.

La solicitud de patente japonesa JP 62-022882 A describe un agente de estanqueización frente al agua, que contiene un agente iniciador redox de la polimerización, un di(met)acrilato de poli(etilenglicol) con 2 a 50 unidades de repetición, un monómero en forma de electrólito aniónico y un monómero en forma de electrólito catiónico en determinadas relaciones cuantitativas.

La solicitud de patente internacional WO 97/03151 se refiere a un agente lubricante, que contiene un monómero del tipo de éster acrilato líquido, polimerizable y un agente peroxídico iniciador de la polimerización. Se prefieren en tal caso unos dimetacrilatos de poli(etilenglicol) como poli(ésteres acrilatos) polimerizables.

La solicitud de patente europea EP 0 470 008 A1 se refiere a una composición constituida sobre la base de por lo menos un éster alcoxialquílico, soluble en agua o dispersable en agua de un ácido carboxílico insaturado. La composición comprende por lo menos un metacrilato o acrilato de poli(alcoximetoxietilo), por lo menos un agente iniciador tomado del conjunto de los persulfatos de metales alcalinos, persulfatos de amonio y peróxidos de hidrógeno, por lo menos un agente acelerador de la polimerización y agua. La composición se puede utilizar en particular para la estanqueización subterránea.

El documento de patente alemana DE 1974 86 31 describe unas masas de estanqueización generales y menciona en una tabla también la sustancia metacrilato de poli(etilenglicol), que sin embargo constituye un compuesto monofuncional. Faltan datos acerca del peso molecular.

El documento DE 422 61 98 describe unas masas de estanqueidad hinchables con agua a base de monómeros del tipo de metacrilatos, tales como p.ej. un TMPTMA etoxilado (en el Ejemplo P.M. (peso molecular) = 1.000, por lo demás no se da ningún otro dato), la mezcla contiene adicionalmente un poli(etilenglicol), que no es incorporado en la polimerización.

La solicitud de patente EP 1 616 906 describe unas masas de estanqueidad hinchables con agua a base de monómeros del tipo de metacrilatos, en los Ejemplos sólo se puede encontrar un ácido (met)acrílico, que es extrudido conjuntamente.

**Problema y solución**

Tomando en consideración el estado de la técnica, el presente invento se basó en el problema de mostrar posibilidades para la mejor estanqueización de faltas de estanqueidad (fugas). En tal caso, los materiales de estanqueización deben tener en particular una mejorada capacidad de hinchamiento así como unas propiedades mecánicas en lo posible buenas. Además, se debería poder alcanzar la estanqueización de un modo lo más sencillo que sea posible y lo más rápidamente que sea posible. Finalmente, también una meta del presente invento fue la de conseguir una estanqueización lo más eficiente y duradera que sea posible.

Estos problemas, así como otros no mencionados explícitamente, que se establecen forzosamente a partir de la serie de premisas conexas discutidas en la introducción, mediante la utilización de un polímero hinchable con todas las características de la presente reivindicación 1 de patente. Unos modos de proceder especialmente convenientes se describen en las reivindicaciones secundarias referidas a la reivindicación 1. Además se pone bajo protección un procedimiento para la estanqueización de una falta de estanqueidad (fuga).

Por el hecho de que se utiliza para la estanqueización un polímero hinchable, que es obtenible por polimerización de una composición, que contiene por lo menos un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) con un peso molecular medio ponderado mayor que 5.000 g/mol, se consigue, de un modo no previsible sin más, alcanzar una mejor estanqueización de faltas de estanqueidad. En este caso el material de estanqueidad se distingue en particular por una mejorada capacidad de hinchamiento (hinchabilidad), y las propiedades mecánicas, en particular la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura, son comparativamente buenas. Además, la estanqueización se puede conseguir de una manera extremadamente sencilla y de un modo comparativamente rápido y es posible conseguir una hermetización sumamente eficiente y duradera. Además de esto, el polímero empleado conforme al invento es inocuo desde un punto de vista tanto ecológico como también sanitario.

Dentro del marco del presente invento se emplea para la estanqueización un polímero hinchable. El concepto de “hinchable” significa en este contexto que el polímero, bajo la acción de un disolvente, modifica su estructura y aumenta su volumen. Unos disolventes preferidos para las finalidades del presente invento son unos compuestos polares que tienen una constante dieléctrica relativa mayor que 10, medida a 25ºC, en particular agua y alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, siendo especialmente preferida el agua. Convenientemente, se puede conseguir un hinchamiento de por lo menos 150 %, en particular de por lo menos 200 %.

El polímero que se ha de emplear conforme al invento es obtenible por polimerización de una composición, que contiene por lo menos un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) con un peso molecular medio ponderado mayor que 5.000 g/mol, en particular mayor que 8.000 g/mol.

En este contexto, la determinación del peso molecular puede efectuarse en este contexto de una manera de por sí conocida mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC) o por dispersión de la luz. Se ha acreditado en este caso en particular la determinación mediante una GPC.

De manera preferida, el di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) comprende unidades de etilenglicol y/o de propilenglicol, siendo la proporción de estas unidades de manera preferida por lo menos de 50,0 % en peso, convenientemente de por lo menos 75,0 % en peso, en particular de por lo menos 90,0 % en peso, en cada caso referida al peso total del polímero. Se prefieren en este caso especialmente unidades de di(met)acrilato de poli(etilenglicol).

El polímero puede tener eventualmente otras unidades adicionales de comonómeros. Se prefieren unos polímeros que son obtenibles por copolimerización con aminas o ésteres hidroxialquílicos copolimerizables. Unas aminas copolimerizables muy especialmente preferidas son unas aminas terciarias de la fórmula (I)

$$CH_2 = CR' - CO - X - (R'' - O)_n - R'' - NR_2 \qquad (I)$$

en la que **R** significa un radical alquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo o el radical alcoxi, o ambos radicales **R,** en común con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico y **R’** significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, **X** significa un átomo de oxígeno o un grupo -NR- o -NH- y **R’’** significa un grupo alquileno con 2 a 4 átomos de carbono y **n** es un número entero de 0 a 4.

En el caso de las aminas terciarias representadas en forma de fórmulas se trata de manera preferida de ésteres o amidas del ácido acrílico y/o metacrílico sustituidos/as, solubles en agua. En el caso de los derivados del ácido acrílico **R’** es = H; en el caso de los derivados del ácido metacrílico R’ es = $CH_3$. Las amidas, a causa de su más alta estabilidad frente a la hidrólisis, son preferidas con respecto de los ésteres. Ellas contienen de manera preferida el

grupo **X** = NH. Como grupo **R''** entran en consideración por ejemplo grupos 1,2-propileno, 1,2- y 1,4-butileno y de manera preferida 1,2-etileno y 1,3-propileno. Por regla general n es = 0. En el caso de compuestos del tipo de ésteres con la anterior fórmula, es decir con **X** = O, **n** tiene de manera preferida un valor de 0 a 4, en particular de 0 a 2. Los radicales **R** situados junto al átomo de nitrógeno de amina terciaria son de manera preferida radicales alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en particular grupos metilo. Ambos radicales **R** pueden formar, en común con el átomo de nitrógeno, un heterociclo preferiblemente de 5 ó 6 miembros, p.ej. un anillo de pirrolidina, piperidina o morfolina.

Unas aminas terciarias especialmente preferidas son acrilato y metacrilato de 2-dimetilamino-etilo,
acrilato y metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)-propilo,
acrilato y metacrilato de 4-(N,N-dimetilamino)-butilo,
3-(N,N-dimetilamino)-propil-acrilamida y -metacrilamida,
monoacrilato y monometacrilato de trietanolamina, acrilato y metacrilato de 2-(dimetilaminoetiloxi)-etilo,
acrilato y metacrilato de 2-imidazolil-etilo,
acrilato y metacrilato de 2-piperazinil-etilo,
2-piperazinil-etil-acrilamida y -metacrilamida,
acrilato y metacrilato de N,N-dimetilamino-neopentilo,
N,N-dimetilamino-neopentil-acrilamida y -metacrilamida,
acrilato y metacrilato de (1,2,2,6,6-pentametil-piperidilo-4),
3-morfolino-propil-acrilamida y -metacrilamida,
acrilato y metacrilato de 2-morfolino-etilo,
acrilato y metacrilato de 2-(N,N-dibutilamino)-etilo,
4-dietilamino-1-metil-butil-acrilamida y -metacrilamida.

Como ésteres hidroxialquílicos de los ácidos acrílico y/o metacrílico entran en consideración particular unos ésteres solubles en agua con 2 a 4 átomos de carbono en el radical hidroxialquilo, tales como acrilato y metacrilato de hidroxietilo, acrilato y metacrilato 2-hidroxi-propilo, acrilato y metacrilato de 2- o 4-hidroxi-butilo. También son apropiados unos ésteres hidroxi-(polialcoxi-alquílicos) con la estructura $CH_2$ = CR - CO - O - (Alk - O)$_x$ - H, siendo **R** = H o $CH_3$, **Alk** un radical alquileno con 2 a 4 átomos de carbono y **x** un número entero de 0 a 10.

Los monómeros utilizados tienen de manera preferida una solubilidad en agua tal que ellos forman en conjunto a 20ºC una solución acuosa por lo menos al 10 % en peso, de manera preferida una solución acuosa desde al 20 % en peso hasta el 60% en peso. Puesto que los monómeros disueltos pueden actuar en algunos casos alternativamente como agentes solubilizantes se pueden utilizar o utilizar conjuntamente también aquellos monómeros que solamente con agua no son totalmente miscibles. Se prefieren especialmente, sin embargo, unos monómeros que son totalmente miscibles con agua a unas temperaturas comprendidas en el intervalo de -5ºC a +40ºC.

Unos polímeros que se pueden emplear de manera muy especialmente ventajosa conforme al invento, son obtenibles por polimerización de una composición que contiene un dimetacrilato de poli(etilenglicol) con un peso molecular **M** por lo menos igual a 2.500 g/mol, mejor mayor que 5.000 g/mol y por lo menos otro monómero del tipo de (met)acrilato, en particular ácido (met)acrílico y amino(met)acrilatos.

La utilización del polímero para la estanqueización de una falta de estanqueidad (fuga) se puede efectuar por lo demás de una manera en sí conocida, aplicando el polímero sobre el sitio que se ha de estanqueizar. Es especialmente favorable, sin embargo, un modo de proceder, en el que se aplica sobre la falta de estanqueidad y se polimeriza una composición, que contiene por lo menos un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) con un peso molecular medio ponderado mayor que 1.200 g/mol.

La polimerización se efectúa en este caso de manera preferida mediando utilización de un agente iniciador que forma radicales, a unas temperaturas situadas en el intervalo de 0ºC a 100ºC.

De manera preferida, la composición se endurece por adición de 1 % en peso a 7 % en peso, referido al peso total de la composición, de un peroxodisulfato inorgánico soluble en agua. tal como un peroxodisulfato de metal alcalino o de amonio, a unas temperaturas situadas por encima de 0ºC, de manera preferida a una temperatura de 5ºC a 40ºC, en un breve período de tiempo mediando formación de un gel flexible. El período de tiempo de endurecimiento es de manera preferida de 20 segundos a 120 segundos, pero de manera especialmente preferida menor que 60 segundos. Junto a. o en vez de un peroxodisulfato, se pueden emplear en una cantidad eficaz otros agentes iniciadores que forman radicales, solubles en agua, tales como el hidroperóxido de terc.-butilo, siempre y cuando que ellos formen en común con la amina terciaria un sistema redox que sea eficaz a muy bajas temperaturas.

A causa del endurecimiento muy rápido, también a una muy baja temperatura son especialmente convenientes unas precauciones, para transportar la composición después de la adición del agente iniciador a la mezcla hasta el sitio de empleo, junto al cual ella debe solidificarse para formar un gel. Se utiliza de manera favorable una cámara de mezcladura con un pequeño contenido de espacio, en la que se introducen la composición y una solución

preferiblemente acuosa del agente iniciador de tal manera que ellas se mezclan íntimamente de inmediato y después de esto llegan directamente al sitio de uso.

La composición debería usarse en lo posible con una concentración en la que mediante la polimerización por radicales resulte inmediatamente un gel con las deseadas propiedades. Es apropiada p.ej. una concentración de 10 % en peso a 60 % en peso, de manera preferida de 20 % en peso a 40 % en peso de compuestos polimerizables.

El presente invento es explicado aún más mediante los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, sin que por ellos tenga que efectuarse una restricción de la idea conforme al invento.

**Tanda para la polimerización de planchas**

0,20 % en peso (0,12 g) de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN)
49,9 % en peso (29,94 g) de un dimetacrilato de poli(etilenglicol)
29,94 % en peso (17,96 g) de ácido acrílico
19,96 % en peso (11,98 g) de metacrilato de 2-dimetilamino-etilo.

**Descripción del ensayo de polimerización**

Se produjeron unos polímeros en forma de planchas según el procedimiento de cámaras planas en unas cámaras a base de planchas de vidrio. Como elemento de distanciamiento se utilizó un cordón circular de 4 mm. La polimerización se efectuó en un baño de agua a 60ºC a lo largo de un período de tiempo de 7 horas. Después de haber retirado la plancha de vidrio superior y el cordón circular, se efectuó un atemperamiento en un armario de desecación con aire circulante a 100ºC durante 18 horas.

**Propiedades mecánicas**

Para la medición de las propiedades mecánicas, los polímeros se almacenaron durante tres días en agua destilada. Los cuerpos de probeta se troquelaron en estado hinchado a partir de las planchas de polímero.

**Descripción del ensayo de hinchamiento**

A partir de los polímeros en forma de planchas se cortaron a medida unos cuerpos de probeta con las dimensiones de 20x15x4 mm. Éstos se acondicionaron durante 18 horas a 100ºC en un armario de desecación en vacío. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, los cuerpos de probeta se pesaron y a continuación se almacenaron sobre redes de acero inoxidable dentro de botellas de vidrio transparentes en agua destilada (100 ml) dentro de un recinto climatizado a 23ºC. A intervalos regulares ellos se sacaron, el líquido adherido se recogió con un papel absorbente y los trozos de polímeros se pesaron de nuevo. La medición se prosiguió hasta que se hubiera alcanzado la máxima capacidad de hinchamiento.

Tabla 1: Resultados

| | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 |
|---|---|---|---|---|
| Polimerización | en solución acuosa | en sustancia | en sustancia | en sustancia |
| Agente reticulante | PEG-1000-DMA | PEG-1000-DMA | PEG-6000-DMA | PEG-8000-DMA |
| Capacidad de hinchamiento (%) | 103 | 108 | 238 | 241 |
| Resistencia a la tracción (Mpa) | 0,48 | 0,47 | 0,27 | 0,28 |
| Alargamiento a la rotura (nom.) (%) | 38 | 10,3 | 71,3 | 76,3 |

Los resultados muestran que la capacidad de hinchamiento de los Ejemplos conformes al invento ha aumentado manifiestamente. Asimismo el ensayo acerca del alargamiento a la rotura muestra un valor manifiestamente mejorado. Por el contrario, la resistencia a la tracción es ciertamente algo peor, pero está a un nivel comparable (IS0527-3/2/25 con una longitud de sujeción de 25 mm).

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de un polímero hinchable para la estanqueización, caracterizada porque el polímero es obtenible por polimerización de una composición que contiene por lo menos un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) con un peso molecular medio ponderado mayor que 5.000 g/mol.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) abarca unidades de etilenglicol y/o propilenglicol.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque se emplea un di(met)acrilato de poli(etilenglicol).

4. Utilización de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque el polímero es obtenible por copolimerización de una composición que contiene aminas y/o ésteres hidroxialquílicos copolimerizables con un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol),

5. Utilización de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque el polímero es obtenible por copolimerización con por lo menos una amina terciaria de la fórmula (I)

$$CH_2 = CR' - CO - X - (R'' - O)_n - R'' - NR_2 \qquad (I)$$

en la que **R** significa un radical alquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo o el radical alcoxi, o ambos radicales **R,** en común con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico y **R'** significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, **X** significa un átomo de oxígeno o un grupo -NR- o -NH- y **R''** significa un grupo alquileno con 2 a 4 átomos de carbono y **n** es un número entero de 0 a 4.

6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizada porque el polímero es obtenible por copolimerización con por lo menos un éster hidroxialquílico del ácido acrílico y/o metacrílico.

7. Procedimiento para la estanqueización de una falta de estanqueidad (fuga), en la que se aplica sobre la falta de estanqueidad y se polimeriza una composición, que contiene por lo menos un di(met)acrilato de poli(alquilenglicol) con un peso molecular medio ponderado mayor que 5.000 g/mol.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la composición se polimeriza mediando utilización de un agente iniciador que forma radicales, a unas temperaturas situadas en el intervalo de 0ºC a 100ºC.