

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 715**

51 Int. Cl.:

C08L 33/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2008 E 08786643 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2178973**

54 Título: **Composiciones hinchables**

30 Prioridad:

13.08.2007 GB 0715716

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**LOEHNER, BEATRIX;
BUTTERS, MARTIN;
NORMINGTON, DAVID y
FLEETWOOD, CAMERON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 715 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).

DESCRIPCIÓN

Composiciones hinchables

La presente invención se refiere a composiciones hinchables con agua, a dispersiones de polímero y a micropartículas de polímero para su preparación.

5 Se conocen juntas hinchables con agua que comprenden un componente de elastómero y material absorbente de agua particulado que es una combinación de un polisacárido y un polímero superabsorbente de agua seleccionado de polímeros basados en metacrilato, acrilato, poli(ácido metacrílico), poli(ácido acrílico) y sales de los mismos, poliacrilamida y así sucesivamente de por ejemplo el documento US 6.358.580. Los polímeros superabsorbentes de agua tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 5 hasta 800 micrómetros. En uno de los
10 superabsorbentes adecuados, sólo el 2,3% en peso de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 50 micrómetros.

Se describen selladores de estanqueidad al agua y usados para materiales impermeabilizantes en los diversos trabajos de construcción e ingeniería civil que comprenden una parte que se hincha con agua y una parte que no se hincha con agua por ejemplo en el documento EP 588.286 A1: como parte que no se hincha con agua pueden elegirse resinas de cloruro de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, EPDM y resinas de silicona, y como materiales que se hinchan con agua resinas de uretano, carboximetilcelulosa, poli(alcohol vinílico), poliacrilato de sodio y otros. En el caso de resina de cloruro de vinilo, parece que es preferible aplicar también un plastificante, como un ftalato tal como ftalato de dioctilo, ftalato de ditridecilo, o un trimelitato, piromelitato o un adipato, o similares. En los ejemplos, sólo se dan a conocer resinas de uretano que se hinchan con
15 agua a partir de fuentes desconocidas y tamaños de partícula.

El documento US 4.532.298 da a conocer composiciones de caucho hinchables con agua que comprenden un caucho de cloropreno, una resina de alta absorción de agua, un polímero gomoso y un agente de vulcanización a base de óxido de metal. Preferiblemente, la resina de alto hinchamiento se aplica en una forma en polvo mediante pulverización para tener una distribución de tamaño de partícula tal que pase por un tamiz de abertura de 20 de
20 malla, que corresponde a 840 micrómetros. Se menciona que un polvo más grueso puede presentar desigualdad en la expansión cuando se hincha con agua o puede reducir la lisura de la superficie.

El documento WO 97/34945 da a conocer gránulos secados por pulverización que tienen un tamaño de al menos el 90% en peso superior a 20 micrómetros y que están formados por partículas primarias, teniendo las partículas primarias un tamaño de al menos el 90% en peso inferior a 10 micrómetros y están formadas por polímero de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua o combinación de monómeros y de 5 a 2000 ppm de agente de reticulación polietilénicamente insaturado, los gránulos se han formado secando por pulverización una emulsión en fase inversa de las partículas de polímero primarias en el líquido no acuoso. En particular, se dan a conocer partículas primarias, que presentan un tamaño de partícula primario del 90% en peso en el intervalo de desde 0,5 hasta 3 micrómetros, que se obtienen mediante polimerización de emulsión en fase inversa de una mezcla que
30 comprende el 80% en peso de acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo y el 20% en peso de acrilamida en presencia de metilen-bis-acrilamida. Los gránulos se usan en composiciones de floculación o viscosificación, por ejemplo en el campo del tratamiento de lodos de aguas residuales, o en el procedimiento de fabricación de papel. No se dan a conocer propiedades hinchables con agua, ni su uso para fabricar composiciones hinchables con agua.

El documento US 4.585.812 A da a conocer una composición caracterizada por un líquido no acuoso tal como aceite o xileno que contiene una dispersión de partículas de polímero hinchables con agua anhidras en la que 1 parte en peso es inferior a 3 micrómetros y de 1 a 7 partes en peso (véase la col. 6, l. 25 a 34) son partículas gruesas de 10 a 300 micrómetros. El ejemplo 1 se refiere a un polímero no reticulado, en el que el tamaño de partícula antes de la polimerización, es decir, antes de la desoxigenación y la adición de iniciador, está en el intervalo de 1 a 2
40 micrómetros. El tamaño de partícula de las partículas finas polimerizadas resultantes no se da a conocer. En el ejemplo 2, se prepara otro copolímero no reticulado, en el que el tamaño de partícula es inferior a 3 micrómetros, sin embargo, no queda claro si el tamaño de partícula es inferior a 2 micrómetros. Las partículas finas no se mezclan con un polímero termoplástico insoluble en agua. Además, las partículas no se usan para la fabricación de juntas.

El documento EP 0 179 937 A1 da a conocer una composición de tres componentes de elastómero que se hincha con agua que consiste esencialmente en una mezcla homogénea de un elastómero, una resina absorbente de agua y una resina soluble en agua, en la que la resina soluble en agua se selecciona del grupo de poli(óxido de etileno), una polivinilpirrolidona, una hidroxietilcelulosa, una hidroxilpropilcelulosa y una mezcla de los mismos. Una desventaja de esta solicitud de patente es que además del elastómero, se necesitan dos resinas adicionales para lograr los efectos deseados. Otra desventaja es la pérdida de resina soluble en agua cuando el elastómero se
45 hincha en contacto con agua, debido a que las moléculas diferenciadas disueltas permean fuera del elastómero hacia la fase acuosa. En una etapa de rehidratación posterior, el elastómero da como resultado peores propiedades de hinchamiento. La resina absorbente de agua debe tener un diámetro de partícula inferior a 400 micrómetros,

preferiblemente inferior a 100 micrómetros. Sin embargo, no se da a conocer el límite inferior del diámetro de partícula. Sólo en el ejemplo 1 se menciona un producto reticulado de poli(acrilato de sodio), Aquakeep®4S, que presenta un diámetro de partícula de 70 micrómetros. Se mencionan, también, otras resinas absorbentes de agua, por ejemplo en el ejemplo 3 (Sanwet IM-300) y en el ejemplo 9 (Sumikagel S-50), sin embargo, no se facilita ningún diámetro de partícula. Además, el documento EP 0 179 937 menciona en la página 5, línea 16, que la ventaja del tamaño de partícula más fino es que se obtiene una composición más homogénea, y un producto hinchado obtenido a partir de la misma resulta ser homogéneo.

El documento WO2006108784 describe micropartículas de polímero, dispersiones y composiciones hinchables con agua y su preparación. Se da a conocer una composición hinchable con agua que puede obtenerse combinando un polímero elastomérico o termoplástico que no se hincha con agua y un material que se hincha con agua que comprende micropartículas de polímero hidrófilas teniendo las micropartículas de polímero hidrófilas un diámetro medio de volumen de partícula de no más de 2 micrómetros.

El documento EP 0 318 615 A1 describe una composición hinchable con agua para la prevención de la fuga de agua en trabajos de construcción. La composición comprende un elastómero, tal como un caucho de policloropreno, y una resina reticulada polimérica altamente absorbente. La referencia busca superar los problemas de absorción reducida de fluido que contiene iones calcio. Se dice que se supera esto empleando una resina polimérica formada a partir de un copolímero de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico que tienen un grupo ácido sulfónico y (met)acrilamida.

El documento WO 2005/066229 da a conocer un polímero reticulado anfótero que comprende monómero de vinilo que contiene grupo amino terciario, monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo y un monómero de vinilo que contiene un grupo ácido sulfónico. Se dice que la composición absorbe al menos 50 veces en agua pura y al menos diez veces en disolución de cloruro de calcio uno molar.

El documento JP 2003 041065 describe un material absorbente de agua para caucho que se hincha con agua que comprende un copolímero de anhídrido de aminoácido poliácido que tiene en la molécula al menos un doble enlace etilénicamente insaturado y un compuesto que tiene un sulfonato que contiene doble enlace etilénicamente insaturado y/o un compuesto que tiene una sal de sulfonato en la que el tamaño promedio de las partículas es de hasta 100 micrómetros. Se dice que el caucho que se hincha con agua permanece estable durante largos periodos incluso en contacto con iones metálicos polivalentes tales como agua marina y agua dura.

El documento JP 2004 331851 proporciona un agente de estanqueidad al agua que es adecuado para la prevención de la fuga de agua de cemento en ingeniería civil y construcción de edificios. La resina de absorción de agua se obtiene mediante polimerización de entre el 30 y el 80% de ácido acrílico con un monómero de ácido sulfónico etilénicamente insaturado que es o bien un derivado de acrilamida o bien un éster de ácido acrílico y agente de reticulación. El polímero tiene un diámetro de partícula promedio de entre 1 y 50 micrómetros.

El documento JP 02016189 da a conocer un agente impermeabilizante que permite una impermeabilización temporal en trabajos de ingeniería civil que puede aplicarse a agua marina. Se añade un agente gelificante tal como citrato de aluminio a un copolímero soluble en agua que comprende un monómero de vinilo sulfonado y un monómero de vinilo carboxilado.

El documento JP 06001886 describe un caucho hinchable con agua que se dice que tiene propiedades de hinchamiento y de absorción de agua estables, incluso cuando se mantiene en contacto con agua dura, agua marina y similares. El caucho que se hincha con agua se obtiene combinando un polímero reticulado que tiene entre el 2 y el 10% en moles de (met)acrilato de sulfoalquilo, entre el 60 y el 88% en moles de (met)acrilamida y entre el 10 y el 38% en moles de compuesto de ácido (met)acrílico.

A menudo es difícil encontrar el material de hinchamiento hidrófilo correcto para cada aplicación, por ejemplo en aplicaciones de ingeniería civil o en condiciones en las que el material de hinchamiento está expuesto a agua del océano, agua de cemento (representativa del lixiviado del hormigón) o en situaciones muy específicas tales como agua convencional ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Generalmente, los materiales absorbentes tienden prepararse a medida para adecuarse a la aplicación particular.

Un objeto para la presente invención es por tanto proporcionar composiciones hinchables con agua con capacidad de hinchamiento mejorada y estabilidad a la contracción, especialmente cuando se exponen a "agua que contiene electrolito, tal como sales disueltas". Además, sería deseable proporcionar una composición especialmente adecuada para su incorporación en un material elastomérico o termoplástico, que presenta propiedades de hinchamiento más uniformes en entornos de agua convencional y agua dura incluyendo agua de cemento y agua del océano.

Por tanto, la presente invención se refiere a una composición hinchable con agua que puede obtenerse combinando

ES 2 400 715 T3

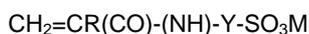
un polímero elastomérico o termoplástico que no se hincha con agua y un material que se hincha con agua, que comprende

(a) del 5 al 70%, preferiblemente del 10 al 60, lo más preferiblemente del 15 al 50% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas,

5 (b) del 30 al 95%, preferiblemente del 40 al 90, lo más preferiblemente del 50 al 85% en peso de un material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua, teniendo las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas un diámetro medio de volumen de partícula de no más de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixel),

10 en la que micropartículas de polímero hidrófilas se forman a partir de una combinación de monómeros que comprende,

i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



15 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C_{1-8} lineal o ramificado,

20 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, N-(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles).

25 Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

30 Preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación forman al menos el 30% en moles de la combinación de monómeros. Más preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación forman al menos el 40% en moles de la combinación de monómeros, más preferiblemente todavía al menos el 50% en moles y de manera particularmente preferible al menos el 60 o el 70% en moles, especialmente al menos el 80 o el 90% en moles. Se prefiere especialmente que la combinación de componentes de monómero (i) y (ii) forme al menos el 95% en moles y lo más preferiblemente el 100% de la combinación de monómeros.

35 Todas las características preferidas mencionadas posteriormente referentes a las micropartículas de polímero hidrófilas pueden aplicarse a esta realización de la presente invención.

40 Las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas pueden prepararse según los métodos descritos a continuación, es decir, preferiblemente se prepara una dispersión tal como se describe a continuación. Habitualmente, esta dispersión se usa para la preparación de la composición hinchable con agua de la invención o las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas se separan de la dispersión (tal como se describe más tarde) y se usan para preparar la composición hinchable con agua de la invención.

El diámetro medio de volumen de partícula se describe más tarde en mayor detalle.

45 El material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico que puede usarse habitualmente es uno que tiene propiedades elastoméricas o similares a caucho o uno que obtiene propiedades elastoméricas al curarse o usando un plastificante adecuado. Además, cuanto más naturaleza elastomérica tenga, más probable es que pueda hincharse. Los polímeros que no se hinchan adecuados incluyen polietileno-co-acetato de vinilo, resina de polivinilbutiral, PVC (poli(cloruro de vinilo)), poliestireno, resinas poliacrílicas, poliamidas, cauchos tales como caucho natural, NBR (caucho de nitrilo-butadieno), SBR (caucho de estireno-butadieno), polibutenos, polibutadienos, poliisoprenos, poliisobutileno-isopreno, fluorocaucho, polietileno cloro-sulfonado, silicona, policloropreno, cauchos de butilo, EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno), EPR caucho de (etileno-propileno) y poliestireno-co-isobutileno y resinas tales como resinas alquídicas, resinas fenólicas, resinas de aminoplast, resinas de poliuretano, cauchos de

polisulfuro y resinas acrílicas. Para dispersiones en fase inversa, es preferible tener una cantidad sustancial de fluido plastificante presente en la composición elastomérica (por ejemplo PVC, NBR). En el caso de un producto en polvo libre de portador, entonces se prefieren elastómeros plastificados así como no plastificados, preferiblemente PVC y cauchos elastoméricos.

5 Las composiciones hinchables con agua de la invención pueden prepararse usando técnicas convencionales. Por ejemplo con los componentes, incluyendo el material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua, el polímero hidrófilo, como dispersión o como polvo, y aditivos opcionales según se desee pueden mezclarse previamente usando una mezcladora de alta cizalladura tal como una mezcladora Banbury. Tal mezclado de alta cizalladura genera habitualmente calor que ablandará el material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico de base y promoverá la dispersión del polímero hidrófilo microparticulado por toda la mezcla. Composiciones que implican polímeros termoplásticos tales como PVC se procesan además preferiblemente para dar una lámina o un artículo conformado mediante extrusión, moldeo por inyección u otra técnica térmica. Pueden procesarse cauchos de manera similar y habitualmente se curan o vulcanizan durante esta segunda etapa a alta temperatura a través de la acción de un adyuvante de vulcanización o curado adecuado.

15 Por tanto, otra realización de esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de las composiciones de la invención, en el que se mezclan del 5 al 70% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas y del 30 al 95% en peso de material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua.

Una realización preferida de esta invención se refiere a la composición de la invención, que contiene como componente adicional un aditivo (c). Los ejemplos de aditivos incluyen por ejemplo lubricantes, aceites de procesamiento, agentes antiestáticos tales como monoestearato de glicerol y monooleato de glicerol, alcohol etoxilado como agente antiestático y/o agente de fluidización para plastisoles de PVC, retardantes de la llama, aceleradores de la vulcanización, adyuvantes de vulcanización, retardadores del envejecimiento, agentes colorantes tales como pigmentos y tintes, agentes humectantes, eliminadores de ácido, estabilizadores térmicos, desespumantes, agentes de soplado, cargas tales como carbonato de calcio, negro de carbón, arcilla, sílice y plastificantes adicionales además del plastificante introducido debido a su presencia como fluido portador de la micropartícula de polímero hidrófila.

Tales aditivos (c) pueden añadirse en cantidades que dependen del efecto deseado, que pueden determinarse fácilmente por un experto en la técnica. Habitualmente, los aditivos se añaden en el intervalo de desde el 1 hasta el 50% en peso, basándose en la cantidad total de la composición.

30 Por tanto, una realización preferida se refiere a la presente composición que comprende además un aditivo (c), siendo el aditivo (c) un lubricante, aceite de procesamiento, agente antiestático, alcohol etoxilado, retardante de la llama, acelerador de la vulcanización, adyuvante de vulcanización, retardador del envejecimiento, agente colorante tal como un pigmento o un tinte, un agente humectante, un eliminador de ácido, un estabilizador térmico, un desespumante, un agente de soplado, una carga tal como carbonato de calcio, negro de carbón, arcilla, sílice o un plastificante adicional además del plastificante introducido debido a su presencia como fluido portador de la micropartícula de polímero reticulada hidrófila.

En otra realización preferida, se añade un componente adicional (d) a la composición de la invención, o bien con o bien sin aditivo (c) en cantidades en el intervalo de desde el 0 hasta el 20% en peso, basándose en la cantidad total de la composición. El componente (d) tiene habitualmente la función de un segundo material hidrófilo tal como sílice o bentonita de calcio o sodio finamente dividida. Tales materiales pueden usarse para contribuir directamente a la expansión de la composición elastomérica o para ayudar a transportar agua al polímero hidrófilo microparticulado. El uso de tales materiales puede ser beneficioso en la preparación de una tira impermeabilizante en cuanto a capacidad de hinchamiento, velocidad de hinchamiento y coste (debido al bajo coste de los minerales hidrófilos).

45 Una realización preferida adicional de esta invención se refiere al uso de las composiciones hinchables con agua de la invención como materiales sellantes por ejemplo como impermeabilizantes para juntas de construcción que no se mueven. Generalmente, los impermeabilizantes están preferiblemente en forma de una tira flexible, que contiene habitualmente del 10 al 60, preferiblemente del 15 al 50% en peso de las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas (base seca) y del 20 al 70, preferiblemente del 30 al 60% en peso de material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua, el resto, que suma hasta el 100% en peso consiste habitualmente en aditivos y adyuvantes de procesamiento, que en PVC pueden contener una alta proporción, hasta el 50% en peso, de uno o más plastificantes.

Además, las composiciones hinchables con agua de la invención pueden estar en forma de recubrimientos, películas, fibras, hilos, materiales textiles, espumas, tiras, cuerdas y otros artículos conformados flexibles así como artículos conformados menos flexibles. Se prefieren artículos conformados flexibles ya que pueden conformarse óptimamente para su aplicación de uso final. Las composiciones hinchables con agua pueden ser útiles en muchas situaciones en las que se requieren juntas cuando están en contacto prolongado con agua. Esto puede incluir por ejemplo selladores de juntas, impermeabilizantes, juntas de estanqueidad, revestimientos que bloquean el agua

ES 2 400 715 T3

(incluyendo autorreparables con agua) etc.

Por tanto, otra realización de la presente invención se refiere a artículos conformados flexibles tales como recubrimientos, películas, fibras, hilos, materiales textiles, espumas, tiras y cuerdas.

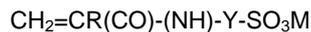
Además, las composiciones hinchables con agua de la invención son útiles para la fabricación de por ejemplo

- 5 • Artículos para absorber agua libre no deseada o líquidos a base de agua tales como alfombrillas de derrame
- Fibras, hilos o materiales textiles o tejidos absorbentes de agua para secar agua o líquidos a base de agua, por ejemplo aplicaciones domésticas y aplicaciones tales como envolturas para haces de cables para protegerlos frente a la entrada de agua
- 10 • Artículos tales como fibras, materiales textiles, películas y membranas absorbentes para su uso como componentes de vendajes para heridas para conferir mayores propiedades de absorción y/o respirabilidad y/o transferencia de humedad así como adhesivo de vendajes para heridas, que podrían tener la capacidad para absorber agua o humedad lejos de la piel
- Artículos para eliminar humedad del aire para tratar entornos húmedos, humedecidos
- 15 • Juntas que se hinchan con agua, por ejemplo impermeabilizantes para juntas de construcción, así como juntas de caucho para perforaciones petrolíferas que se hinchan con agua
- Masillas, agentes de calafateo o selladores que se hinchan con agua
- Recubrimientos que se hinchan con agua o capas unidas a, o usadas conjuntamente con, membranas, capas o recubrimientos resistentes al agua, etc.; tales sistemas podrían usarse, por ejemplo, para proporcionar protección frente a la entrada de agua si la membrana o el recubrimiento sufren daño, es decir, el sistema es "autocurable"
- 20 • Películas, membranas y recubrimientos permeables a vapor de humedad, por ejemplo membranas de pervaporación, revestimientos para paredes recubiertos con plastisol, por ejemplo revestimientos para paredes de vinilo, incluyendo revestimientos para paredes obtenidos mediante la laminación de un recubrimiento o una película sobre el papel base usando por ejemplo un procedimiento de calandrado
- Adhesivos, recubrimientos, masillas, agentes de calafateo, selladores o películas que tienen la capacidad para transmitir agua o vapor de agua
- 25 • Rodillos de impresión con propiedades más hidrófilas, de manera que disoluciones fuente polares tienen mayor afinidad por los rodillos.

Además, la composición de la presente invención puede prepararse a partir de una dispersión que comprende

- 30 (a) desde el 30 hasta el 75, preferiblemente desde el 40 hasta el 75% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas, que pueden obtenerse mediante polimerización en fase inversa de una combinación de monómeros que comprende,

i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



- 35 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C_{1-8} lineal o ramificado,

- 40 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles), seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, N-(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo,

y en la que las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas tienen un diámetro medio de volumen de menos de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel),

ES 2 400 715 T3

(b) desde el 25 hasta el 70, preferiblemente desde el 25 hasta el 60% en peso de un fluido portador inmiscible con agua.

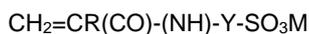
5 Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

10 Preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación forman al menos el 30% en moles de la combinación de monómeros. Más preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación forman al menos el 40% en moles de la combinación de monómeros, más preferiblemente todavía al menos el 50% en moles y de manera particularmente preferible al menos el 60 o el 70% en moles, especialmente al menos el 80 o el 90% en moles. Se prefiere especialmente que la combinación de componentes de monómero (i) y (ii) formen al menos el 95% en moles y lo más preferiblemente el 100% de la combinación de monómeros.

Preferiblemente, la dispersión comprende

(a) desde el 30 hasta el 75, preferiblemente desde el 40 hasta el 75% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas, que pueden obtenerse mediante una polimerización en fase inversa de una combinación de monómeros que comprende,

20 i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



25 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C_{1-8} lineal o ramificado,

ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, N-(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles),

30 y en la que las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas tienen un diámetro medio de volumen de menos de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel),

(b) desde el 25 hasta el 69,5, preferiblemente desde el 25 hasta el 58,5% en peso de un fluido portador inmiscible con agua,

35 (c) desde el 0 hasta el 25%, preferiblemente del 1,5 al 15% en peso de otros componentes según se desee tales como emulsionante primario, polímero estabilizante y activador, en la que la cantidad total de componentes (a), (b) y (c) se suma hasta el 100% en peso.

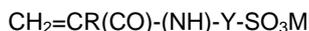
40 Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

45 Preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación están presentes en la combinación de monómeros en una cantidad tal como se definió anteriormente.

50 Como monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, solubles en agua, se seleccionan los monómeros del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida tal como N,N-dimetilacrilamida, N-(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida tal como N-metilacrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo. Preferiblemente, los monómeros no iónicos son

acrilamida y metacrilamida.

El monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico se selecciona de ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



- 5 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado.

Los monómeros de ácido sulfónico adecuados incluyen ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-metacrilamidopropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, ácido 2-metacrilamidobutanosulfónico, ácido 1-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 1-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, incluyendo sales de amonio y metales alcalinos de los mismos, especialmente sales de sodio. Un monómero preferido incluye ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y las sales de metales alcalinos, especialmente sal de sodio.

15 Si la combinación de monómeros contiene un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, la cantidad de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (o sales del mismo) puede ser un máximo del 50% en moles. Preferiblemente, la cantidad de monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado debe ser inferior al 40% en moles, más preferiblemente inferior al 20% en moles e incluso más preferiblemente inferior al 8% en moles. Se prefiere particularmente que la cantidad de monómero de ácido carboxílico sea inferior al 6% en moles e incluso se prefiere más particularmente que sea inferior al 4 o al 5% en moles, especialmente inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la combinación de monómeros no contendrá ningún monómero de ácido carboxílico.

20 Otros monómeros etilénicamente insaturados pueden seleccionarse de cualquier monómero adecuado que pueda copolimerizarse con la combinación de monómeros no iónicos y sulfonados. En general, esto significará que el otro monómero es soluble en la combinación de monómeros, es decir, que tiene una solubilidad en la combinación de monómeros de al menos 5 g por peso total de 100 ml de combinación de monómeros a 25°C. El monómero puede ser no iónico, aniónico o catiónico. Cuando el monómero es catiónico, puede seleccionarse por ejemplo de cualquiera de acrilato de N,N-di-alquilamino C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ tal como acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-di-alquilamino C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ tal como metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, incluyendo formas cuaternizadas por ejemplo formas cuaternizadas con cloruro de metilo, cloruro de dialildimetilamonio, N,N-di-alquilamino C₁-C₈-alquilacrilamida C₁-C₈ y los equivalentes cuaternizados tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio. Alquilo C₁-C₈ representa habitualmente metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec- o terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo o 2-etil-hexilo.

Los otros monómeros etilénicamente insaturados pueden incluir otros monómeros no iónicos, por ejemplo ésteres acrílicos, cloruro de vinilo, estireno y derivados de estireno.

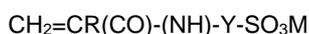
35 Otros monómeros etilénicamente insaturados pueden ser monómeros aniónicos, tales como monómeros etilénicamente insaturados que contienen fosfatos, fosfonatos, sulfonatos o sulfatos por ejemplo ácido alilfosfónico y ácido vinilfosfónico.

Los otros monómeros etilénicamente insaturados pueden incluir una mezcla de dos o más de los otros monómeros mencionados anteriormente.

40 La combinación de monómeros no debe contener más del 50% en moles del otro monómero y habitualmente no más del 20% en moles y preferiblemente la cantidad del otro monómero debe ser inferior al 10% y más preferiblemente inferior al 5% y más deseablemente todavía debe ser inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la cantidad del otro monómero contenida en la combinación de monómeros será cero.

Preferiblemente, las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas pueden obtenerse mediante una polimerización en fase inversa de una combinación de monómeros que consiste esencialmente en,

- 45 i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales de los mismos, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



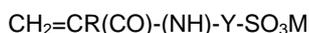
en la que R es hidrógeno, metil o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles).

- 5 Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado.
- 10 Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

En una forma más preferida, las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas se forman a partir de una combinación de monómeros que comprende,

- 15 i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, metil o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

- 20 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 0,38:1 (base en moles), más preferiblemente de 0,016:1 a 0,3:1 (base en moles) y lo más preferiblemente de 0,034:1 a 0,3:1 (base en moles).

- 25 Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado.
- 30 Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

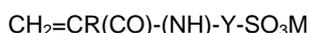
- Preferiblemente, la cantidad de monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado debe ser inferior al 40% en moles, más preferiblemente inferior al 20% en moles e incluso más preferiblemente inferior al 8% en moles. Se prefiere particularmente que la cantidad de monómero de ácido carboxílico sea inferior al 6% en moles e incluso se prefiere más particularmente que sea inferior al 4 o el 5% en moles, especialmente inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la combinación de monómeros no contendrá ningún monómero de ácido carboxílico.
- 35

- La combinación de monómeros no debe contener más del 50% en moles del otro monómero y habitualmente no más del 20% en moles y preferiblemente la cantidad del otro monómero debe ser inferior al 10% y más preferiblemente inferior al 5% y más deseablemente todavía debe ser inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la cantidad del otro monómero contenida en la combinación de monómeros será cero.
- 40

Preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación están presentes en la combinación de monómeros en una cantidad tal como se definió anteriormente.

En otra forma más preferida las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas se forman a partir de una combinación de monómeros que comprende,

- 45 i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

50

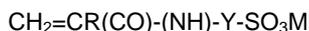
ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,2:1 a 6:1 (base en moles), más preferiblemente de 0,25:1 a 2,8:1 (base en moles) y lo más preferiblemente de 0,3:1 a 2,8:1 (base en moles).

Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

Preferiblemente, la cantidad de monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado debe ser inferior al 40% en moles, más preferiblemente inferior al 20% en moles e incluso más preferiblemente inferior al 8% en moles. Se prefiere particularmente que la cantidad de monómero de ácido carboxílico sea inferior al 6% en moles e incluso se prefiere más particularmente que sea inferior al 4 o el 5% en moles, especialmente inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la combinación de monómeros no contendrá ningún monómero de ácido carboxílico. La combinación de monómeros no debe contener más del 50% en moles del otro monómero y habitualmente no más del 20% en moles, y preferiblemente la cantidad del otro monómero no debe ser inferior al 10% y más preferiblemente inferior al 5% y más deseablemente todavía debe ser inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la cantidad del otro monómero contenida en la combinación de monómeros será cero.

En una forma incluso más preferida, las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas se forman a partir de una combinación de monómeros que comprende,

i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,06:1 a 0,38:1 (base en moles), más preferiblemente de 0,016:1 a 0,3:1 (base en moles) y lo más preferiblemente de 0,034:1 a 0,3:1 (base en moles).

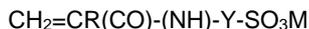
Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero de carboxilo en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

Preferiblemente, la cantidad de monómero ácido carboxílico etilénicamente insaturado debe ser inferior al 40% en moles, más preferiblemente inferior al 20% en moles e incluso más preferiblemente inferior al 8% en moles. Se prefiere particularmente que la cantidad de monómero de ácido carboxílico sea inferior al 6% en moles e incluso se prefiere más particularmente que sea inferior al 4 o el 5% en moles, especialmente inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la combinación de monómeros no contendrá ningún monómero de ácido carboxílico. La combinación de monómeros no debe contener más del 50% en moles del otro monómero y habitualmente no más del 20% en moles, y preferiblemente la cantidad del otro monómero debe ser inferior al 10% y más preferiblemente inferior al 5% y más deseablemente todavía debe ser inferior al 1 o el 2% en moles. Lo más preferiblemente, la cantidad del otro monómero contenida en la combinación de monómeros será cero.

En otra forma incluso más preferida, las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas se forman a partir de una combinación de monómeros que comprende,

i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el

monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C_{1-8} lineal o ramificado,

ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C_{1-8})(met)acrilamida, N-(alquil C_{1-8})(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,2:1 a 6:1 (base en moles), más preferiblemente de 0,25:1 a 2,8:1 (base en moles) y lo más preferiblemente de 0,3:1 a 2,8:1 (base en moles).

Preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación están presentes en la combinación de monómeros en una cantidad tal como se definió anteriormente.

Se forman micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas especialmente preferidas a partir de un monómero o combinación de monómeros en la que el monómero de ácido sulfónico es sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y el monómero no iónico soluble en agua es acrilamida y el agente de reticulación es metileno-bis-acrilamida. Las razones de monómeros preferidas anteriores también podrían aplicarse a la combinación de monómeros.

Una realización preferida de esta invención se refiere a micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas, que se obtienen a partir de los monómeros mencionados anteriormente, y en las que la cantidad de monómeros aniónicos no es cero, estando los grupos ácido parcial o completamente neutralizados. Preferiblemente, el grado de neutralización se elige en el intervalo de desde el 50 hasta el 100%, más preferiblemente desde el 75 hasta el 100% (en una base molar). La neutralización puede llevarse a cabo por métodos conocidos tales como aplicar bases a los grupos ácidos correspondientes que portan micropartículas de polímero hidrófilas. La práctica habitual, más conveniente es neutralizar los monómeros antes de llevar a cabo la reacción de polimerización. Tales bases adecuadas para neutralizar los monómeros ácidos pueden ser por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como NaOH o KOH así como amoníaco o aminas tales como mono-, di- o tri-etanolamina, lo más preferiblemente se elige NaOH.

Las micropartículas de polímero hidrófilas están reticuladas y la reticulación puede lograrse de varios modos, que estarán claros para los expertos en la técnica. Es posible lograr la reticulación polimerizando la combinación de monómeros en presencia de un monómero de reticulación multifuncional. Un monómero de reticulación multifuncional típico puede ser por ejemplo un monómero di-, tri- o tetra-etilénicamente insaturado. Alternativamente, la reticulación de las micropartículas poliméricas hidrófilas puede obtenerse usando aditivos, tales como cationes metálicos di- o polivalentes tales como Zr^{3+} (por ejemplo Bacote™ 20), diaminas, triaminas orgánicas etc., compuestos de aldehído, tales como glioxal y otros compuestos de reticulación. Preferiblemente, la reticulación se logra usando un monómero de reticulación. Los monómeros de reticulación adecuados incluyen por ejemplo metileno-bis-acrilamida, ácido diacrilamidoacético, (met)acrilatos de poliálcool tales como tri(met)acrilato de pentaeritrol o di(met)acrilato de etilenglicol y cloruro de tetraalilamonio. Preferiblemente, se elige una cantidad de monómero de reticulación para dar un polímero, que es insoluble en agua y que se hincha con agua, mientras que se evita una estructuración excesiva, que restringiría la absorbencia de agua de la micropartícula de polímero hidrófila y la composición de la invención que comprende tales micropartículas de polímero o dispersiones de las mismas. En general, puede elegirse un nivel adecuado de monómero de reticulación en el intervalo de 5 ppm al 5%, preferiblemente de 7,5 ppm a 5000 ppm y lo más preferiblemente de 10 ppm a 1000 ppm basándose en el peso total de la combinación de monómeros elegida mencionada anteriormente.

El nivel deseado de monómero de reticulación depende habitualmente de la longitud de la cadena (o peso molecular) de los segmentos de cadena de polímero del polímero reticulado. Por ejemplo, es posible controlar la longitud de la cadena de la micropartícula de polímero hidrófila usando un reactivo de transferencia de cadena, que tiende a dar cadenas más cortas. El uso de determinados monómeros de baja reactividad puede dar también cadenas más cortas. La longitud de la cadena también puede controlarse en algún grado mediante la elección y la cantidad de iniciador usado para la polimerización. Cuando se usan condiciones que se esperaría que dieran longitudes de cadena más cortas, pueden usarse niveles superiores de monómero de reticulación para dar el grado apropiado de estructuración de la micropartícula hidrófila reticulada.

Preferiblemente, las dispersiones pueden obtenerse mediante polimerización en fase inversa, es decir, una técnica que se conoce bien de la técnica anterior, por ejemplo descrita y comentada en el documento WO 97/34945. Los polímeros pueden producirse como una dispersión o emulsión de agua en aceite mediante polimerización en emulsión de agua en aceite.

En la presente invención, se prepara habitualmente una fase de monómero acuosa que comprende los monómeros elegidos y agua. Si se desea, se usa opcionalmente una pequeña cantidad de un agente complejante tal como EDTA para eliminar cualquier ión metálico libre que de lo contrario interferiría de manera adversa con la reacción de polimerización. Además, se prepara una fase oleosa o portador que contiene opcionalmente un plastificante, por ejemplo ftalato de diisodécilo, un aceite volátil tal como una mezcla de hidrocarburos, un emulsionante primario y opcionalmente un estabilizador polimérico. Las fases oleosa y de monómero se mezclan entre sí usando un homogeneizador adecuado, tal como un homogeneizador Silverson u homogeneizador de alta presión, para formar una emulsión estable y fina del monómero acuoso en la fase de portador. La polimerización de esta emulsión homogeneizada, no polimerizada se inicia entonces preferiblemente con un iniciador adecuado tal como una pareja redox y/o iniciador térmico y/o fotoiniciador. Tras la etapa de polimerización, se eliminan entonces el agua y el aceite volátil de la emulsión/dispersión, por ejemplo, mediante destilación.

Agentes complejantes adicionales pueden ser homólogos de EDTA tales como ácido dietilentriaminapentaacético o agentes complejantes de fosfonato de metileno tales como fosfonato de dietilentriaminapentametileno.

El agente complejante se aplica habitualmente en un intervalo de desde el 0,01 hasta el 0,5% en peso basándose en el peso de los monómeros.

Por tanto, un procedimiento para la fabricación de dispersiones, que comprende

(I) mezclar una combinación de monómeros que comprende,

i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C_{1-8} lineal o ramificado,

ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, N-(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles),

agua, un iniciador, un fluido portador inmiscible con agua, un aceite volátil y un emulsionante, así como aditivos opcionalmente adicionales tales como un agente complejante o estabilizador polimérico,

(II) llevar a cabo una polimerización en fase inversa,

(III) eliminar el agua y el aceite volátil,

teniendo las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas así obtenidas un diámetro medio de volumen de menos de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixel).

Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico o sales del mismo. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

Preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación están presentes en la combinación de monómeros en una cantidad tal como se definió anteriormente.

Generalmente, las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas tienen un diámetro medio de volumen (DMV) de no más de 20 micrómetros, preferiblemente no más de 10 micrómetros, más preferiblemente no más de 5 micrómetros. Normalmente, las micropartículas tendrán un diámetro medio de al menos 0,3 micrómetros. Lo más preferiblemente, tendrán un diámetro medio de entre 0,6 y 2,0 micrómetros. El DMV se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixel.

Un experto en la técnica conoce habitualmente varios modos para controlar el tamaño de partícula. Un modo es a través de la selección y la cantidad del emulsionante primario para la emulsión acuosa de monómero en aceite. Habitualmente, el emulsionante primario tiene un HLB en el intervalo de 1 a 5. Un ejemplo de un emulsionante primario es monooleato de sorbitano (por ejemplo SPAN 80®, CAS 1338-43-8, HLB 4,3). La cantidad de emulsionante primario requerida para lograr el tamaño de partícula deseado está generalmente en el intervalo del 0,5 al 15% en peso con respecto al peso de la fase de monómero acuosa, pero depende de varios factores tales como condiciones y equipo de homogeneización, la naturaleza de la fase acuosa y fase oleosa así como el propio emulsionante, ya que hay numerosos emulsionantes entre los que realizar la selección. Habitualmente, la cantidad de emulsionante primario estará en el intervalo del 1 al 10%, lo más preferiblemente del 2 al 5%.

En algunos casos, el fluido portador inmiscible con agua ("portador") puede comprender un plastificante, que es un fluido oleoso de baja viscosidad usado convencionalmente a menudo como aditivo en plásticos, cauchos y generalmente en la preparación de materiales elastoméricos. En una forma preferida, el portador será un plastificante, que puede usarse en combinación con otro fluido oleoso compatible que es un aditivo de composiciones elastoméricas tales como lubricante o aceite de procesamiento. Sin embargo, en otra forma preferida, el portador no es un plastificante, aunque puede considerarse que es un aceite de procesamiento. Normalmente, un portador no plastificante de este tipo puede ser un fluido oleoso de baja viscosidad.

Generalmente, el portador se elige para que tenga una baja viscosidad con el fin de facilitar la preparación de dispersiones en fase inversa que contienen una concentración máxima de polímero hidrófilo. Preferiblemente, el portador es no tóxico y no contaminante. Portadores adecuados son habitualmente inertes ya que tales no interferirán de manera adversa con la reacción de polimerización durante la preparación de las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas. Los portadores preferibles incluyen, pero de ningún modo se restringen a, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ésteres alquílicos C_1 - C_{10} de ácido adípico incluyendo adipato de dietilo, adipato de dibutilo, adipato de dipropilo, adipato de dihexilo, adipato de dioctilo y adipato de diisononilo, ésteres de ácido pimélico, ésteres de ácido subérico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido sebácico y ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos de peso molecular superior, ésteres alquílicos de ácidos tricarboxílicos alifáticos tales como ésteres de ácido cítrico incluyendo citrato de tributilo, citrato de acetiltributilo, citrato de acetiltrietilo, citrato de acetiltrihexilo y citrato de butiriltrihexilo y ésteres de ácido trimelítico tales como trimelitato de trioctilo, ésteres alquílicos C_8 - C_{20} de ácido ftálico incluyendo diftalato de isononilo, diftalato de isodecilo y diftalato de undecilo, plastificantes de poliéster líquidos, y mezclas de los mismos. Los ésteres más preferidos son ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ésteres alquílicos C_1 - C_{10} de ácidos alquildi y tricarboxílicos C_2 - C_{10} alifáticos y ésteres alquílicos C_8 - C_{20} de ácido ftálico.

En los que alquilo C_8 - C_{20} representa por ejemplo n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo.

Alquilo C_1 - C_{10} representa por ejemplo metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec- o terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo. Alquilo C_2 - C_{10} representa por ejemplo etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec- o terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo.

También pueden usarse aceites hidrocarbonados tales como aceite mineral (ligero o pesado), vaselina (amarilla o blanca), cera microcristalina, compuestos parafínicos e isoparafínicos, moléculas isoparafínicas hidrogenadas como polidecenos, y polibuteno, poliisobuteno hidrogenado, escualano, isohexadecano, isododecano y otros del reino animal y vegetal.

Otros posibles portadores incluyen, pero de ningún modo se limitan a aceites de éster tales como: miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, isoestearato de isopropilo, piloleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de iso-octilo, estearato de iso-nonilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-hexilo, estearato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildodecilo, oleato de oleílo, erucato de oleílo, oleato de erucilo, erucato de erucilo, octanoato de cetearilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, acetato de cetilo, miristato de miristilo, behenato de miristilo, oleato de miristilo, estearato de miristilo, palmitato de miristilo, lactato de miristilo, dicaprilato/caprato de propilenglicol, heptanoato de estearilo, malato de diisoestearilo, hidroxiestearato de octilo, etc.

Triglicéridos naturales incluyendo ésteres glicéricos y derivados. Di- o tri-glicéridos, basados en ácidos grasos C_6 - C_{18} , modificados por reacción con otros alcoholes (triglicérido caprílico/cáprico, glicéridos de germen de trigo, etc.). Ésteres de ácidos grasos de poliglicerina (poligliceril-n tal como caprato de poligliceril-4, isoestearato de poligliceril-2, etc. o aceite de ricino (*Ricinus Communis*), aceite vegetal hidrogenado, aceite de almendras dulces, aceite de germen de trigo, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón hidrogenado, aceite de coco, aceite de aguacate, aceite de maíz, aceite de ricino hidrogenado, manteca de karité, manteca de cacao, aceite de semilla de soja, aceite de visón, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de nuez de macadamia, aceite de oliva, sebo hidrogenado, aceite de nuez de albaricoque, aceite de avellana, aceite de borraja, etc.

Ceras incluyendo ésteres de ácidos de cadena larga y alcoholes así como compuestos que tienen propiedades

similares a ceras, por ejemplo cera de carnauba (*Copernicia Cerifera*), cera de abejas (blanca o amarilla), cera de lanolina, cera de candellila (*Euphorbia Cerifera*), oxoquerita, cera del Japón, cera de parafina, cera microcristalina, ceresina, cera de ésteres cetearílicos, cera de abejas sintéticas, etc. Además, ceras hidrófilas como alcohol cetearílico o glicéridos parciales.

- 5 Siliconas o siloxano (polisiloxanos organosustituídos) tales como: dimetilpolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, siliconas cíclicas, y también compuestos de silicona modificada con amino, ácido graso, alcohol, poliéter, resina epoxídica, flúor, glicósido y/o alquilo, que a temperatura ambiente pueden estar en forma o bien líquida o bien resinosa. Polisiloxanos lineales: dimeticona tal como fluido Dow Corning@ 200 fluid, Mirasile DM (Rhodia), dimeticonol. Fluidos de silicona cíclica: ciclopentasiloxanos volátiles tales como fluido Dow Corning@ 345, grado Silbione@, grado Abri).

Feniltrimeticona; fluido Dow Corning@ 556. También son adecuadas simeticonas, que son mezclas de dimeticonas que tienen una longitud de cadena promedio de desde 200 hasta 300 unidades de dimetilsiloxano con silicatos hidrogenados.

- 15 Se dan a conocer organopolisiloxanos no volátiles por el documento US 5637306 (columna 2, línea 12-columna 4, línea 5). Tales organopolisiloxanos no volátiles se seleccionan del grupo que consiste en polialquilsiloxanos, poliariilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, polisiloxanos modificados y no modificados, resinas y gomas de silicona, y polisiloxanos organomodificados, con la excepción de polisiloxanos que portan grupos polipropileno xilo y/o polietileno xilo o carboxilato o bisulfito (organopolisiloxano).

- 20 Las dispersiones preferidas comprenden un componente adicional (C1), es decir, un copolímero anfifílico estabilizante, que conduce a una estabilidad a la cizalladura y/o térmica mejorada. La preparación de las dispersiones en fase inversa de las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas de esta invención implica preferiblemente una etapa mediante la cual el precursor que contiene agua para el producto de dispersión final experimenta una etapa de eliminación azeotrópica de agua o agua/disolvente mediante destilación a vacío o destilación instantánea u otros métodos térmicos. No puede excluirse que la dispersión se desestabilice mediante esta etapa de eliminación, especialmente cuando el objetivo es lograr una alta concentración de partículas de fase dispersa en el producto de dispersión final, y cuando la etapa de eliminación comprende destilación instantánea tal como evaporación de película fina. Por este motivo, es ventajoso añadir un copolímero anfifílico estabilizante. Además, se ha encontrado, también, que el copolímero anfifílico estabilizante permite también obtener una concentración superior de fase dispersa en el producto final de lo que de otra forma sería posible.

- 30 Los copolímeros anfifílicos estabilizantes adecuados contienen habitualmente grupos tanto hidrófobos como hidrófilos en el mismo copolímero. Pueden obtenerse copolímeros estabilizantes anfifílicos preferidos polimerizando de desde el 50 hasta el 90% en peso de uno o más monómeros de (met)acrilatos de alquilo inmiscibles con agua y desde el 10 hasta el 50% en peso de uno o más monómeros de amina ácida, básica o cuaternaria.

- 35 (Met)acrilatos de alquilo preferidos son ésteres alquílicos C₁-C₂₀ de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente mezclas de los mismos que contienen al menos el 20% en peso (con respecto al peso de monómeros total) de uno o más ésteres alquílicos C₁₂-C₂₀ de ácido acrílico o ácido metacrílico.

Alquilo C₁-C₂₀ representa por ejemplo metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec- o terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo.

- 40 Alquilo C₁₂-C₂₀ representa por ejemplo n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo.

Monómeros ácidos preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico.

- 45 Ejemplos de monómeros básicos son acrilato de N,N-di-alquilamino C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ tal como acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-di-alquilamino C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ tal como metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, o N,N-di-alquilamino C₁-C₈-alquilacrilamida C₁-C₈.

Se preparan copolímeros anfifílicos estabilizantes particularmente preferidos polimerizando del 0 al 25% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₁-C₁₀ de ácido acrílico o metacrílico, del 25% al 90% en peso de uno o más ésteres alquílicos C₁-C₁₀ de ácido acrílico o ácido metacrílico y del 10% al 25% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico.

- 50 Tales estabilizadores se conocen en la técnica anterior o pueden fabricarse por métodos conocidos. Un ejemplo de un estabilizador disponible comercialmente es por ejemplo Hypermer™ (suministrado por Croda).

Los copolímeros anfifílicos estabilizantes pueden prepararse por ejemplo mediante polimerización por radicales

libres de los monómeros disueltos en un fluido oleoso de baja viscosidad adecuado. Preferiblemente, el fluido oleoso es uno que se usa en la preparación del producto de dispersión en fase inversa, por ejemplo puede ser un aceite volátil tal como Exxsol D40 o un plastificante del producto de dispersión de fase inversa. Pueden emplearse iniciadores térmicos solubles en aceite para inducir la polimerización de los monómeros.

- 5 El copolímero anfifílico estabilizante se añade habitualmente en cantidades de desde el 0 hasta el 10, preferiblemente del 0,5 al 5% en peso basándose en la cantidad total de la fase de monómero acuosa.

10 Se ha encontrado que es ventajoso que la concentración de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas en la dispersión en fase inversa final sea tan alta como sea posible ya que esto es beneficioso para la productividad, el almacenamiento y la flexibilidad de la formulación cuando se usa en las composiciones hinchables con agua de la invención. Una ventaja particular de la dispersión altamente concentrada es que permite que se añadan altas concentraciones de micropartículas sin sobreadición de líquido portador, que de lo contrario puede conducir a propiedades no deseables del elastómero final. Las dispersiones altamente concentradas reducen el riesgo de añadir demasiado del fluido portador acompañante. Tal sobreadición del fluido portador puede afectar de manera adversa a las propiedades físicas, por ejemplo propiedades mecánicas, de las composiciones elastoméricas.

15 En general, la viscosidad de la dispersión de la invención aumenta a medida que la concentración de micropartículas de polímero hidrófilas aumenta. Sin embargo, una dispersión que tiene una viscosidad muy alta habitualmente es difícil de manipular y de procesar cuando se preparan las composiciones hinchables con agua de la invención. Según las presentes observaciones, cuando la viscosidad es demasiado baja, pueden surgir problemas debido al asentamiento o la sedimentación de la micropartícula de polímero reticulada hidrófila. Por tanto, existe una
20 necesidad de adaptar la viscosidad (y por tanto la concentración) con el fin de proporcionar la concentración máxima posible de micropartícula de polímero reticulada hidrófila en la dispersión de la invención que es adecuadamente fluida y manipulable. Preferiblemente, la viscosidad de la dispersión de la invención se elige en el intervalo de desde 100 cP hasta 10000 cP, más preferiblemente desde 500 cP hasta 5000 cP a 25°C usando un viscosímetro Brookfield RVT con husillo 3 a una velocidad de rotación de 10 rpm a 50 rpm, se encuentra habitualmente que 20 rpm es
25 satisfactoria.

Por tanto, una realización preferida se refiere a dispersiones que comprenden un copolímero anfifílico estabilizante en el que la concentración de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas es de al menos el 30%, preferiblemente de al menos el 40% y lo más preferiblemente de al menos el 45 hasta el 75% en peso de la dispersión terminada.

30 Otra realización preferida de la presente invención se refiere a las presentes dispersiones, que contienen como componente adicional (c2) un emulsionante de aceite en agua, que algunas veces se denomina también "activador". Preferiblemente, se elige un activador que tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) en el intervalo de 9 a 20 dependiendo de la naturaleza de la fase de portador. Ejemplos de tales activadores son por ejemplo etoxilatos de alquifenol tales como etoxilato de nonilfenol, o etoxilatos de alcohol alquílico tales como etoxilato con 7 moles de
35 alcohol alquílico C₁₂-C₁₄.

40 En general, cuando la dispersión a base de aceite se mezcla con agua, el efecto del activador es emulsionar el fluido portador oleoso en la fase acuosa, liberando la micropartícula de polímero hidrófila para que se disuelva en la fase acuosa. Esto provoca habitualmente que aumente la viscosidad de la fase acuosa debido a la disolución o el hinchamiento de la micropartícula de polímero hidrófila. La velocidad de activación, o la disolución o el hinchamiento de la micropartícula de polímero hidrófilo, puede controlarse generalmente mediante la naturaleza y concentración del activador. En una realización preferida, se elige de desde el 3 hasta el 8% en peso de activador (basándose en el peso de la dispersión). Sin embargo, se ha encontrado que la dispersión de esta invención no se beneficia de la adición de un activador para su uso previsto en la preparación de las composiciones hinchables con agua de la invención.

45 Todavía otra forma preferida de las dispersiones comprende como componente adicional (c3) un principio activo. Preferiblemente, el principio activo es una composición o compuesto dispersable o soluble en agua que es insoluble en el fluido portador de la dispersión. En este caso, el principio activo está presente preferiblemente en las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas.

50 Hasta ahora, se conocen generalmente dos métodos principales para formar una dispersión en fase inversa de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas que contienen un principio activo dispersable en agua o soluble en agua. Un método implica añadir una dispersión o disolución acuosa del principio activo a la dispersión de micropartículas de polímero hidrófilas en fase inversa, en cuyo caso el principio activo se absorbe en las micropartículas de polímero hidrófilas. El producto resultante puede ser el producto final o puede eliminarse el agua (introducida con el principio activo) mediante por ejemplo destilación a vacío para dar el producto final.

55 Otro método implica llevar a cabo la polimerización en fase inversa en presencia del principio activo, es decir, el

principio activo se disuelve o se dispersa en la disolución de monómero acuosa antes de comenzar la polimerización. En este caso, el principio activo preferiblemente no se ve afectado de manera adversa por componentes de la fase de monómero acuosa o aditivos de polimerización ni el principio activo debe afectar de manera adversa a la reacción de polimerización. Este último método de incorporación se prefiere por comodidad.

5 Por ejemplo, un principio activo puede ser un agente protector tal que protege de la degradación UV, degradación térmica, contaminación biológica, problemas fúngicos, etc., o puede ser una fragancia, un pesticida, un herbicida, un agente antiestático, un agente retardante del fuego, etc.

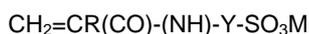
10 En el caso de que el principio activo sea un agente antibacteriano, se usa habitualmente para proteger al polímero hidrófilo y otros aditivos de la invención de la actividad bacteriana perjudicial durante el uso de la composición de la invención.

En general, la cantidad del principio activo depende del efecto deseado y, por tanto, puede determinarse fácilmente por un experto en la técnica.

15 Puede ser ventajoso que el fluido portador de la dispersión en fase inversa se elimine de modo que las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas estén sustancialmente libres de fluido portador y por tanto estén en una forma de polvo, pasta, torta húmeda o granular, que posiblemente puede contener residuos del fluido portador.

Por tanto, la presente invención también se refiere a una micropartícula de polímero reticulada hidrófila, que habitualmente puede obtenerse mediante una polimerización en fase inversa de una combinación de monómeros que comprende

20 i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C_{1-8} lineal o ramificado,

25 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, N-(alquilo C_1-C_8)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles), teniendo las micropartículas de polímero reticuladas un diámetro medio de volumen de no más de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel).

30

Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

35

La descripción de la polimerización así como los monómeros y el agente de reticulación, etc. son iguales que para la descripción de las dispersiones de la invención.

40

En lo que respecta a la preparación de las micropartículas de polímero, generalmente en una primera etapa se prepara una dispersión tal como describió anteriormente, luego se separa el fluido portador por métodos conocidos, por ejemplo mediante secado por pulverización, filtración, por ejemplo microfiltración, o separación sólido/líquido inducida por disolvente, por ejemplo precipitación mediante la adición de un disolvente, que provoca que las micropartículas de polímero se agreguen y sedimenten.

45

Por tanto, otra realización de esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de la presente micropartícula de polímero, que comprende separar el fluido portador inmiscible con agua de las presentes dispersiones.

Las micropartículas de polímero, que son preferiblemente hidrófilas, se obtienen habitualmente en forma de aglomerados de partículas primarias que pueden desaglomerarse en gran medida por las fuerzas de corte implicadas en la preparación de composiciones elastoméricas, o por la inclusión deliberada de una etapa de

50

5 trituración o por el uso deliberado de condiciones de procesamiento más intensivas para lograr la desaglomeración necesaria. Preferiblemente, las partículas primarias están débilmente aglomeradas de modo que se logra la desaglomeración sin recurrir a condiciones de procedimiento excepcionales. Es ventajoso que las partículas estén débilmente aglomeradas para evitar o minimizar el peligro respiratorio que acompañaría a un polvo seco compuesto sustancialmente por partículas primarias con un diámetro medio de volumen de 20 micrómetros o inferior.

En una realización adicional, la invención se refiere a una composición hinchable con agua que puede obtenerse combinando un polímero elastomérico o termoplástico que no se hincha con agua y un material que se hincha con agua, que comprende

10 (a) desde el 5 hasta el 70%, preferiblemente del 10 al 60, lo más preferiblemente desde el 15 hasta el 50% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas,

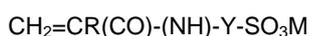
15 (b) desde el 30 hasta el 95%, preferiblemente del 40 al 90, lo más preferiblemente desde el 50 hasta el 85% en peso de un material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua, teniendo las micropartículas de polímero hidrófilas un diámetro medio de volumen de partícula de no más de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser usando un instrumento Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixel),

20 en la que las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas son una combinación de al menos dos polímeros en la que al menos un polímero se forma a partir de un monómero o combinación de monómeros que comprende monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, y opcionalmente monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquilo C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, y

25 opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado y en la que al menos un polímero adicional se forma a partir de un monómero o combinación de monómeros que comprende monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquilo C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, y

opcionalmente monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, y opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado y en la que la combinación total de polímeros combinados proporciona una cantidad equivalente de componentes de monómero de

30 i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



35 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

40 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquilo C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquilo C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, en la que la cantidad equivalente de componentes de monómero tiene la razón de i) con respecto a ii) en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles).

45 Es posible que la combinación de monómeros también comprenda monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este monómero carboxílico en una cantidad de hasta el 50% en moles. También es posible que la combinación de monómeros comprenda otro monómero etilénicamente insaturado. Adecuadamente, la combinación de monómeros puede comprender este otro monómero etilénicamente insaturado en una cantidad de hasta el 50% en moles.

50 Preferiblemente, la combinación total de polímeros combinados proporciona una cantidad equivalente de componentes de monómero de manera que la cantidad de componentes de monómero (i) y (ii) en combinación forman al menos el 30% en moles de la combinación de monómeros. Más preferiblemente, los componentes de monómero (i) y (ii) en combinación forman al menos 40% en moles de la cantidad equivalente de componentes de monómero de la combinación total de polímeros combinados, más preferiblemente todavía al menos el 50% en

moles y de manera particularmente preferible al menos el 60 o el 70% en moles, especialmente al menos el 80 o el 90% en moles. Se prefiere especialmente que la combinación de componentes de monómero (i) y (ii) formen al menos el 95% en moles y lo más preferiblemente el 100% de la cantidad equivalente de componentes de monómero de la combinación total de polímeros combinados.

- 5 Por cantidad equivalente de componentes de monómero quiere decirse que si los monómeros usados para formar la combinación de al menos dos polímeros se combinaran en su lugar como monómeros antes de la polimerización, proporcionarían una razón de monómeros facilitada en la definición anterior.

10 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones hinchables que contienen la mezcla de micropartículas de al menos dos polímeros proporcionan resultados aceptables en cuanto a características de hinchamiento y absorbancia en presencia de agua convencional, agua de cemento o agua del océano. Además, se ha encontrado que las composiciones proporcionan un grado constante de hinchamiento y absorbancia en agua convencional, agua de cemento y agua del océano. La ventaja de las combinaciones reside en la flexibilidad que confieren proporcionando las características deseadas a partir de un número limitado de polímeros. No obstante, se prefieren generalmente las composiciones hinchables de la primera realización puesto que tienden a proporcionar un
15 rendimiento al menos ligeramente mejor.

Las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas y las composiciones hinchables que las contienen pueden producirse exactamente del mismo modo que las micropartículas usadas en las composiciones hinchables de la primera realización.

20 Otra realización de la presente invención se refiere al uso de la composición de la invención para la fabricación de juntas, en particular impermeabilizantes hinchables.

Otra realización de la presente invención se refiere al uso de la dispersión para la fabricación de las composiciones y micropartículas de polímero de la invención, y juntas, en particular impermeabilizantes hinchables.

Otra realización de la presente invención se refiere al uso de las micropartículas de polímero para la fabricación de las composiciones de la invención.

- 25 Una realización adicional de la presente invención se refiere a un impermeabilizante hinchable, en particular un impermeabilizante de caucho o PVC, así como a impermeabilizantes para juntas de construcción que no se mueven que comprenden las composiciones de la invención.

Una realización adicional de la presente invención se refiere a juntas que comprenden las composiciones de la invención.

- 30 La fabricación de impermeabilizantes y juntas puede llevarse a cabo por métodos conocidos, que se describen por ejemplo en los documentos WO 00/78888, WO 99/35208, EP 588 286, EP 588 288, EP 179 937 o US 4.532.298.

Las composiciones hinchables con agua de la invención absorben habitualmente al menos el 25% en peso de agua basándose en el peso original de la composición elastomérica, preferiblemente al menos el 50% y lo más preferiblemente al menos el 100%, en pruebas usando agua desmineralizada.

- 35 La provisión de micropartículas de polímero hidrófilas en una forma sustancialmente seca, libre de portador conduce a varias ventajas. En primer lugar, es posible que un único producto (polímero hidrófilo sustancialmente libre de portador) pueda reemplazar a varios productos todos con diferentes fluidos portadores para composiciones elastoméricas particulares. Para un fabricante de micropartículas de polímero hidrófilas es ventajoso minimizar la variedad de productos con el fin de ahorrar costes de tiempo de inactividad que de lo contrario surgirían del cambio
40 entre la fabricación de un tipo de producto y otro, y también minimizar el inventario de materiales de partida (es decir, fluido portador) y el inventario de productos terminados. Es ventajoso suministrar las micropartículas de polímero hidrófilas en una forma tan concentrada como sea posible para ahorrar costes de transporte.

45 Una ventaja significativa es la capacidad para producir composiciones elastoméricas expandibles con agua usando materiales elastoméricos que no se benefician de (o de hecho se ven afectados de manera adversa por) la adición de grandes cantidades de un fluido oleoso. Por tanto, es ventajoso usar micropartículas de polímero hidrófilas que están sustancialmente libres de portador para preparar composiciones elastoméricas de la invención usando materiales elastoméricos que no se benefician de la adición de plastificante u otro fluido oleoso en cantidades superiores al 30% en peso, preferiblemente superiores al 20% en peso y lo más preferiblemente superiores al 10% en peso de la composición elastomérica final. Esto se aplica a cauchos por ejemplo, en los que la incorporación de una dispersión en fase inversa añadiría innecesariamente un fluido oleoso (el fluido portador de la dispersión en fase
50 inversa) a la composición de caucho. En muchos casos, la adición de mucho fluido oleoso tendrá un efecto negativo en cuanto a debilitamiento de la composición de caucho o al afectar de manera adversa a otras propiedades

mecánicas de la composición así producida. Este problema puede superarse usando micropartículas de polímero hidrófilas que están sustancialmente libres de portador.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Composición de monómeros que comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1) y acrilamida (monómero 2) en una razón de 0,08:1, monómero 1:monómero 2 (base en moles).

Se prepara una fase acuosa de componentes solubles en agua mezclando entre sí los siguientes componentes:

15,12 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

10 59,29 partes de acrilamida al 51%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

Se prepara una fase de aceite mezclando entre sí los siguientes componentes:

15 3,98 partes de Span 80[®]

17,14 partes de Ciba[®] DPRS06-0005 al 23,2%

48,47 partes de diftalato de isodecilo

y el resto constituido hasta 100 partes con Exxsol D40[®]

20 Se mezclan entre sí las dos fases en una razón de 1 parte de fase de aceite con respecto a 1,326 partes de fase acuosa bajo alta cizalladura para formar una emulsión de agua en aceite.

Se transfiere la emulsión de agua en aceite resultante a un reactor equipado con tubo rociador de nitrógeno, agitador y termómetro. Se purga la emulsión con nitrógeno para eliminar el oxígeno. Se efectúa la polimerización a 10-20°C mediante la adición de iniciadores de pareja redox conocidos por los expertos en la técnica.

25 Tras completarse la exoterma de polimerización, se hace una adición de pareja de iniciador redox adicional tras la polimerización, a 40-45°C, para reducir cualquier monómero residual hasta niveles aceptables para la aplicación. Normalmente, se usa metabisulfito de sodio emulsionado y una disolución de hidroperóxido de butilo terciario, pero sin restringirse a estos iniciadores.

Se lleva a cabo destilación a vacío para eliminar el agua y el disolvente volátil para dar el producto final A con -47% de sólidos de polímero.

30 Ejemplo 2

Composición de monómeros que comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1) y acrilamida (monómero 2) en una razón de 0,2:1, monómero 1:monómero 2 (base en moles).

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 30,24 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

35 44,47 partes de acrilamida al 51%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

Producto final B con ~47% de sólidos de polímero.

Ejemplo 3 (comparativo)

5 Composición de monómeros que comprende el 100% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1).

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 75,60 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

10 y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

N.B. Se ajusta el pH de la fase acuosa a 6 con ácido acético según sea necesario.

Producto final C con ~47% de sólidos de polímero.

Ejemplo 4 (comparativo)

Composición de monómeros que comprende el 100% de acrilamida (monómero 2).

15 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 74,12 partes de acrilamida al 51%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

20 y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

N.B. Se ajusta el pH de la fase acuosa a 6 con ácido acético según sea necesario.

Producto final D con ~47% de sólidos de polímero.

Ejemplo 5

25 Combinación que comprende 30 partes en peso de producto C y 70 partes en peso de producto D (a continuación en el presente documento denominado producto E).

Ejemplo 6

Composición de monómeros que comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1) y acrilamida (monómero 2) en una razón de 0,46:1, monómero 1:monómero 2 (base en moles).

30 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 45,36 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

29,65 partes de acrilamida al 51%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

Producto final F con ~47% de sólidos de polímero.

Ejemplo 7

Composición de monómeros que comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1) y acrilamida (monómero 2) en una razón de 1,24:1, monómero 1:monómero 2 (base en moles).

- 5 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 61,36 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

14,82 partes de acrilamida al 51%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

- 10 y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

Producto final G con ~47% de sólidos de polímero.

Ejemplo 8

Combinación que comprende 60 partes en peso de producto C y 40 partes en peso de producto D (a continuación en el presente documento denominado producto H).

- 15 **Ejemplo 9 (comparativo)**

Composición de monómeros que comprende el 100% de acrilato de sodio (monómero 3).

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 37,06 partes de ácido acrílico al 80%

31,54 partes de hidróxido de sodio al 47%

- 20 0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

N.B. Garantizar que la fase acuosa se mantiene por debajo de 20°C durante la adición del hidróxido de sodio para neutralizar el ácido acrílico.

- 25 Producto final I con ~47% de sólidos de polímero.

Ejemplo 10 (comparativo)

Composición de monómeros que comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1) y acrilato de sodio (monómero 3) en una razón de 0,27:1, monómero 1:monómero 3 (base en moles).

- 30 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 30,24 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

21,72 partes de ácido acrílico al 80%

19,51 partes de hidróxido de sodio al 47%

0,15 partes de Versenex 80EMN[®] al 40%

0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

N.B. Garantizar que la fase acuosa se mantiene por debajo de 20°C durante la adición del hidróxido de sodio para neutralizar el ácido acrílico.

Producto final J con ~47% de sólidos de polímero.

5 Ejemplo 11 (comparativo)

Composición de monómeros que comprende ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio (monómero 1), acrilato de sodio (monómero 3) y acrilamida (monómero 2) en una razón de 0,4:0,75:1, monómero 1:monómero 3:monómero 2 (base en moles).

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto porque se usa una fase de monómero acuosa alternativa, es decir, 30,24 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sal de sodio al 50%

10,86 partes de ácido acrílico al 80%

22,23 partes de ACM al 50%

9,75 partes de hidróxido de sodio al 47%

0,15 partes de Versenex 80EMN® al 40%

15 0,94 partes de disolución de metilen-bis-acrilamida al 0,1% en agua

y el resto constituido hasta 100 partes con agua desionizada.

N.B. Garantizar que la fase acuosa se mantiene por debajo de 20°C durante la adición del hidróxido de sodio para neutralizar el ácido acrílico.

Producto final K con ~47% de sólidos de polímero.

20 Ejemplo 12 – Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) con el producto A del ejemplo 1, según la formulación a continuación:

Homopolímero en emulsión de PVC	47,16 partes en peso
Estabilizador Ba/Zn	0,46 partes en peso
Ciba® Irgastab® PVC11	0,46 partes en peso
Diftalato de isodecilo (DiDP)	9,82 partes en peso
Producto	42,1 partes en peso
(Total)	(100 partes en peso)

Las 42,1 partes en peso de producto comprenden aproximadamente:

Diftalato de isodecilo	18,3 partes en peso
Polímero hidrófilo	20,5 partes en peso
Otros	3,3 partes en peso

(Otros = residuos de iniciador, emulsionante primario y estabilizador polimérico)

5 El homopolímero en emulsión de PVC es Evipol® EP7050 con un valor K de 70 suministrado por EVC (European Vinyls Corporation). The Ba/Zn es Lankromark LZB693, un estabilizador metálico mezclado para PVC con un peso específico de 1,09 a 20°C y un punto de inflamación >100°C (copa cerrada de Pensky Martens) de Akzo Nobel. Complementando esto está Ciba® Irgastab® PVC 11, que es un paquete de estabilizador térmico líquido para proteger plastificantes de la oxidación térmica y compuestos de PVC de la deshidrocloración.

10 Se usa el siguiente método: Se añade en primer lugar el homopolímero en emulsión de PVC a un vaso de precipitados de acero inoxidable y entonces se coloca en un agitador Heidolph o similar equipado con un agitador de cuatro palas. En un vaso de precipitados separado, se añaden los otros componentes, es decir, el producto A, estabilizador Ba/Zn, Ciba® Irgastab® PVC 11 y DiDP, y se agitan meticulosamente usando una espátula hasta la homogeneidad. Se añade entonces esta mezcla lentamente al homopolímero en emulsión de PVC con agitación suave a 500 r.p.m. y se continúa agitando durante 10 minutos.

15 Se vierte la mezcla resultante cuidadosamente en platos de aluminio pequeños (que contienen ~8 g) y entonces se cubren con una lámina fina de metal seguido por una placa de cristal. Se pone cuidadosamente un peso de un kilo encima de éstos y se pone todo el conjunto en un horno a 180°C durante 45 minutos. Después de este tiempo, se retiran los platos del horno, se dejan enfriar y se retira el contenido. Se cortan muestras de 3 cm x 2 cm a partir de este compuesto y se sumerge cada una de éstas por separado en un frasco que contiene una de tres calidades de agua diferentes, a saber:

El agua patrón comprende $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,25 g/l.

20 El agua del océano que contiene normalmente sales asociadas con el agua del océano comprende NaCl 24,53 g/l, MgCl_2 5,20 g/l, Na_2SO_4 4,09 g/l, CaCl_2 1,16 g/l, KCl 0,695 g/l, NaHCO_3 0,201 g/l, KBr 0,101 g/l, H_3BO_3 0,027 g/l, SrCl_2 0,025 g/l y NaF 0,003 g/l preparada según la norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D 1141-98 (2003) "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water".

El agua de cemento comprende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 g/l.

Tras 7 y 14 días, se reemplaza el agua por agua de prueba nueva.

25 Se registra el aumento en peso tras 3, 7, 10, 14 y 17 días y a partir de esto se calcula el porcentaje de hinchamiento en peso tal como sigue:

$(W_f - W_o)/W_o \times 100$ donde W_o = peso original (estado seco) y W_f = peso final (estado condicionado con agua).

Ejemplo 13 - Composición hinchable con agua

30 Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto B del ejemplo 2 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Ejemplo 14 - Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto E del ejemplo 5 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Ejemplo 15 - Composición hinchable con agua

35 Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto F del ejemplo 6 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Ejemplo 16 - Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto G del ejemplo 7 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

40 Ejemplo 17 - Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto H del ejemplo 8 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Ejemplo 18 (comparativo) - Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto I del ejemplo 9 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Ejemplo 19 (comparativo) - Composición hinchable con agua

5 Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto J del ejemplo 10 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Ejemplo 20 (comparativo) - Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto K del ejemplo 11 del mismo modo descrito en el ejemplo 12.

Resultados para los ejemplos 12 - 20 incluidos

Ej.	Composición de polímero hidrófilo (base en moles)	% de hinchamiento (en peso) tras 7 días			% de hinchamiento (en peso) tras 14 días		
		agua patrón	agua del océano	agua de cemento	agua patrón	agua del océano	agua de cemento
12	Producto A monómero 1:monómero 2 (0,08:1)	74,2	52,1	65,3	76,4	59,3	76,3
13	Producto B monómero 1:monómero 2 (0,21:1)	95,0	58,6	66,3	97,2	63,9	70,6
14	Producto E combinación que comprende el 30/70 p/p de producto C/producto D	70,1	48,7	57,5	76,3	56,3	66,7
15	Producto F monómero 1:monómero 2 (0,46:1)	132,5	67,7	76,9	135,4	74,7	78,8
16	Producto G monómero 1:monómero 2 1,24:1	122,2	70,6	75,2	125,1	73,5	75,1
17	Producto H combinación que comprende el 60/40 p/p de producto C/producto D	99,0	60,0	71,2	102,7	64,6	73,5
18*	Producto I 100% de monómero 3	139,5	50,4	67,5	52,9	54,9	58,0

(continuación)

Ej.	Composición de polímero hidrófilo (base en moles)	% de hinchamiento (en peso) tras 7 días			% de hinchamiento (en peso) tras 14 días		
		agua patrón	agua del océano	agua de cemento	agua patrón	agua del océano	agua de cemento
19*	Producto J monómero 1:monómero 3 (0,27:1)	139,9	50,5	72,4	158,0	63,2	59,0
20*	Producto K monómero 1: monómero 3:monómero 2 (0,4:0,75:1)	136,8	42,8	74,1	145,2	64,2	69,3
*comparativo							

Ejemplo 21 - Composición hinchable con agua

- 5 Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) con producto B del ejemplo 2, según la formulación a continuación:

Homopolímero en emulsión de PVC	35,88 partes en peso
Estabilizador Ba/Zn	0,46 partes en peso
Ciba® Irgastab®PVC 11	0,46 partes en peso
Producto	63,2 partes en peso
(Total)	(100 partes en peso)

Las 63,2 partes en peso de producto comprenden aproximadamente:

Diftalato de isodecilo	27,5 partes en peso
Polímero hidrófilo	30,8 partes en peso
Otros	4,9 partes en peso

(Otros = residuos de iniciador, emulsionante primario y estabilizador polimérico)

La preparación de la mezcla y las pruebas posteriores de las muestras se llevan a cabo según el ejemplo 12.

10 **Ejemplo 22 (comparativo) - Composición hinchable con agua**

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto I del ejemplo 9 del mismo modo descrito en el ejemplo 21.

Ejemplo 23 (comparativo) - Composición hinchable con agua

- 15 Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto J del ejemplo 10 del mismo modo descrito en el ejemplo 21.

Ejemplo 24 (comparativo) - Composición hinchable con agua

Se prepara una composición de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y se somete a prueba con el producto K del ejemplo 11 del mismo modo descrito en el ejemplo 21.

Resultados para los ejemplos 21 - 24 incluidos

Ej.	Composición de polímero hidrófilo (base en moles)	% de hinchamiento (en peso) tras 7 días			% de hinchamiento (en peso) tras 14 días		
		Agua patrón	Agua del océano	Agua de cemento	Agua patrón	Agua del océano	Agua de cemento
21	Producto B monómero 1:monómero 2 (0,2:1)	247,9	127,7	134,0	256,3	135,4	144,7
22*	Producto I 100% de monómero 3	422,4	73,8	170,0	440,0	90,9	54,1
23*	Producto J monómero1:			162,3			99,3
	monómero 3 (0,27:1)						
24*	Producto K monómero 1:monómero 3:monómero 2 (0,4:0,75:1)			165,0			144,4
*comparativo							

REIVINDICACIONES

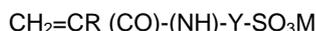
1. Composición hinchable con agua que puede obtenerse combinando un polímero elastomérico o termoplástico que no se hincha con agua y un material que se hincha con agua, que comprende

(a) desde el 5 hasta el 70% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas,

5 (b) desde el 30 hasta el 95% en peso de un material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua, teniendo las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas un diámetro medio de volumen de partícula de no más de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser),

10 en la que las micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas se forman a partir de una combinación de monómeros que comprende,

i) monómero etilénicamente insaturado que contienen grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



15 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

20 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo,

en la que la razón de i) con respecto a ii) está en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles).

25 2. Composición hinchable con agua según la reivindicación 1, en la que la combinación de monómeros comprende además hasta el 50% en moles de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que contiene grupos ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales de los mismos y/o la combinación de monómeros comprende además hasta el 50% en moles de otro monómero etilénicamente insaturado.

3. Procedimiento para la fabricación de las composiciones según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que comprende mezclar del 5 al 70% en peso de micropartículas reticuladas hidrófilas y del 30 al 95% en peso de material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua.

30 4. Composición hinchable con agua que puede obtenerse combinando un polímero elastomérico o termoplástico que no se hincha con agua y un material que se hincha con agua, que comprende

(a) desde el 5 hasta el 70%, preferiblemente del 10 al 60, lo más preferiblemente desde el 15 hasta el 50% en peso de micropartículas de polímero reticuladas hidrófilas,

35 (b) desde el 30 hasta el 95%, preferiblemente del 40 al 90, lo más preferiblemente desde el 50 hasta el 85% en peso de un material elastomérico, de resina o de polímero termoplástico insoluble en agua,

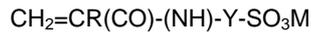
40 teniendo las micropartículas de polímero hidrófilas un diámetro medio de volumen de partícula de no más de 20 micrómetros (tal como se determina mediante una técnica de difracción láser), siendo las micropartículas de polímero hidrófilas una combinación de al menos dos polímeros en la que al menos un polímero se forma a partir de un monómero o combinación de monómeros que comprende monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, y opcionalmente monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, y

45 opcionalmente monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado soluble en agua o sales del mismo, y opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado y en la que al menos un polímero adicional que se forma a partir de un monómero o combinación de monómeros que comprende monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato

ES 2 400 715 T3

5 de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo, y opcionalmente monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, y opcionalmente monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o sales del mismo y opcionalmente otro monómero etilénicamente insaturado y en la que la combinación total de la combinación de polímeros proporcionan una cantidad equivalente de componentes de monómero de

i) monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ácido sulfónico o sales del mismo, siendo el monómero un ácido sulfónico acrílico que tiene la fórmula:



10 en la que R es hidrógeno, metilo o etilo, M se selecciona de hidrógeno, un ión metálico, ión amonio, amina primaria, secundaria o terciaria protonada o un ión amonio cuaternario e Y es un grupo alquileo C₁₋₈ lineal o ramificado,

15 ii) monómero etilénicamente insaturado soluble en agua no iónico seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N,N-di(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, N-(alquil C₁-C₈)(met)acrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilonitrilo,

en la que la cantidad equivalente de componentes de monómero tiene la razón de i) con respecto a ii) en el intervalo de 0,006:1 a 6:1 (base en moles).

20 5. Uso de la composición según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 4 para la fabricación de juntas.

6. Juntas que comprenden las composiciones según la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

7. Juntas según la reivindicación 6, siendo la junta un impermeabilizante hinchable, preferiblemente un impermeabilizante de caucho o PVC.