

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 634**

51 Int. Cl.:

**C09K 17/40** (2006.01)

**E02D 31/04** (2006.01)

**C01B 33/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2008 E 08753739 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2150496**

54 Título: **Procedimiento de producción de una esmectita modificada o sustancia que contiene esmectita capaz de captar y liberar agua de forma reversible**

30 Prioridad:

**26.04.2007 EP 07008509**

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

**08.07.2016**

73 Titular/es:

**TRISOPLAST INTERNATIONAL B.V. (100.0%)  
OUDE WEISTRAAT 17  
5334 LK VELDDRIEL, NL**

72 Inventor/es:

**LIBOR, OSZKÁR y  
WAMMES, JACOBUS, CORNELIS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 576 634 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

Procedimiento de producción de una esmectita modificada o sustancia que contiene esmectita capaz de captar y liberar agua de forma reversible

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado de producción de una esmectita modificada o sustancia que contiene esmectita capaz de captar y liberar agua de forma reversible.

10 Es bien sabido que la capacidad de hinchamiento de las esmectitas y las sustancias que contienen esmectita (tales como piedras, productos de minería y mezclas artificiales) puede mejorarse considerablemente sometiendo a activación. A este respecto, activación significa que la esmectita o la sustancia que contiene esmectita de partida se trata con una sal de un catión monovalente y/o con un compuesto de magnesio. Ejemplos de esmectitas son montmorillonita, beidellita, hectorita, nontronita, illita, alevardita y paligorskita. Un representante particularmente importante de sustancias que contienen esmectita es la bentonita. Los documentos GB 458.240, GB 447.710 y DE 940.936 divulgan el uso de sales de cationes monovalentes, tales como sales de sodio, potasio, litio y amonio, como agentes activadores, mientras que según los documentos DE 1.081.436, DE 1.204.995 y DE 1.205.473 se usa un compuesto de magnesio, tal como óxido de magnesio o carbonato de magnesio como agente activador, opcionalmente en combinación con una sal de un catión monovalente. La activación da lugar a la formación de un producto altamente hinchable que, cuando se mezcla con agua, forma un gel tixotrópico.

15 La solicitud de patente europea EP 0 645 181 se refiere a un procedimiento de tratamiento de una arcilla de esmectita que se ha recuperado y se seca hasta alcanzar un contenido de humedad de aproximadamente 12 % o menos, en base al peso seco de la arcilla, para mejorar su capacidad para absorber o adsorber líquidos contaminados cuando están en contacto con el líquido que contiene una sal disuelta o un contaminante orgánico. Tal procedimiento comprende varias etapas, es decir:

20 impregnar o mezclar la arcilla con el polímero disuelto a partir de una solución acuosa en una cantidad de al menos aproximadamente 0,5 % en peso, en base al peso seco de la arcilla, y rehumedecer la arcilla con agua hasta un contenido de humedad de más de aproximadamente 12 % en peso, en base al peso seco de la arcilla;

25 secar la arcilla impregnada con polímero rehumedecida hasta un contenido de humedad de aproximadamente 12 % en peso o menos, en base al peso seco de la arcilla; y

poner en contacto la arcilla tratada con el líquido contaminado.

30 También es bien sabido que las formas activadas de esmectitas y sustancias que contienen esmectita (por ejemplo, bentonita activada) son capaces de reaccionar con polímeros solubles en agua con formación de geles que ya no son tixotrópico, tienen una estructura estable y son capaces de captar y liberar agua de forma reversible (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0.335.653, US 5.120.344, US 5.640.168, US 6.340.385 y las referencias citadas en los mismos). Los geles resultantes son excelentes agentes de sellado y se pueden utilizar principalmente para proporcionar aislamientos estancos al agua.

Los procedimientos conocidos para la producción de tales geles se pueden clasificar en cuatro grupos principales:

35 (1) la esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada se activa primero en presencia de agua y se hace reaccionar a continuación con el polímero en presencia de agua para formar un producto de reacción reticulado en el que se forman enlaces químicos entre el polímero y la lamelas elementales de la esmectita (véanse, por ejemplo los documentos HU 186.325 y 189.280 HU); o

40 (2) la esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada se trata primero con el polímero en presencia de agua y, a continuación, la sustancia previamente reaccionada resultante se trata con el agente activador en presencia de agua para formar la estructura reticulada final (véase, por ejemplo, el documento EP-A 0.335.653); o

45 (3) como combinación de los dos procedimientos anteriores; la esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada se hace reaccionar en una sola etapa, en presencia de agua, tanto con el agente activador como con el polímero para formar la estructura reticulada final (véase, por ejemplo, uno de los procedimientos divulgados en el documento US 5.120.344); o

50 (4) la esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada, el polímero y el agente activador se mezclan en ausencia de agua y la mezcla seca resultante se aplica sobre la superficie que se desea aislar herméticamente; la estructura reticulada final se forma de modo espontáneo cuando la mezcla entra en contacto con el agua (véase, por ejemplo, el documento US 5.604.168).

55 Los tres primeros procedimientos conducen a la formación de geles de alta calidad aplicables con buenos resultados para fines de aislamiento. Sin embargo, tienen la desventaja habitual de que a medida que procede la formación de la estructura reticulada final, se requiere un amasado muy intenso de la demanda de energía mecánica extremadamente alta. El hidrogel húmedo resultante es difícil de almacenar y transportar. Por lo tanto las referencias que divulgan los procedimientos (1) a (3) anteriores sugieren realizar todo el procedimiento o al menos su etapa final directamente en el lugar de uso. Sin embargo, no siempre se pueden cumplir las condiciones previas específicas (por ejemplo, equipos específicos, fuente de energía, mano de obra especializada, etc.) de una producción tan directa. Para obtener un xerogel que es fácil de almacenar, transportar y manipular en el lugar de uso del hidrogel

húmedo se seca primero, lo que es largo y requiere mucha energía. Estos inconvenientes hacen que los procedimientos sean menos atractivos desde los puntos de vista económicos.

5 Las dificultades anteriores se pueden evitar mediante el uso del procedimiento (4). Este procedimiento implica, sin embargo, la desventaja de que la capacidad de aislamiento y el poder adhesivo del gel que se forma espontáneamente en el lugar de uso dependen de las condiciones ambientales imperantes sobre los que no se puede influir. A partir de los aspectos de la calidad del producto fiable, una serie funcionamiento totalmente controlado es mucho más apropiada que una que incluye una etapa espontánea.

10 La presente invención tiene por objeto la elaboración de un procedimiento para producir una esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada capaz de formar geles que ya no son tixotrópicos, tiene una estructura reticulada estable y un adhesivo característico y son capaces de captar y liberar agua de una de manera reversible que

- es mucho más fácil de realizar y requiere mucha menos energía que los procedimientos (1) a (3) anteriores, y
- produce una esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada con alta calidad y características fiables de aislamiento de la humedad y adhesivas.

15 Se ha encontrado que estos objetivos se pueden alcanzar plenamente cuando la esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada se produce mediante una activación en dos etapas acoplada a la adición de polímero en ambas etapas, seguido de extrusión y una etapa de secado final.

20 La estructura de gel reticulado permite que el material tenga una muy buena adhesión a diferentes superficies de, por ejemplo, capas de barrera, ya que hay conexiones con construcciones penetrantes y laterales, capas de cobertura y subyacentes (tales como suelo, piedra, membranas y textiles). También es muy ventajoso si el material se mezcla con un material de carga (por ejemplo, arena). El gel se adhiere a la carga y es capaz de encerrar los granos y pegarlos entre sí. Debido al carácter pegajoso se puede usar una amplia gama de material de carga y seguir alcanzando buenas propiedades de aislamiento. Junto con la capacidad de hinchamiento reversible, el material es muy capaz de soportar ciclos de secado. La estructura de gel pegajoso ralentiza el efecto de secado y limita el volumen de las grietas de secado. Si entra agua, las grietas se cierran fácilmente mediante el hinchamiento y la estructura de gel cerrado formada por las posibilidades de reacción secundaria del polímero y la esmectita.

25 En la primera etapa del procedimiento de la invención, el 0 - 3,0% en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un agente activador soluble en agua y el 0,05 - 1,0 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un polímero soluble en agua capaz de reaccionar con la esmectita se mezclan parcial o totalmente como soluciones acuosas con una esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada ajustando el contenido de agua de la mezcla resultante hasta un valor no superior al 50 % en peso, y, si es necesario, la mezcla resultante se seca hasta un contenido de agua de 20 % en peso o más.

30 Al menos parte del polímero y el agente activador se tienen que añadir como una solución acuosa o convertirse en estado disuelto cuando se mezclan en la primera etapa. Si el contenido de agua en el material de arcilla en bruto es suficientemente alto, se puede compensar en parte o en su totalidad la adición del polímero disuelto y/o el agente activador mediante el uso en la primera etapa de un tiempo de agitación más largo para producir de inmediato suficiente polímero disuelto y/o agente activador.

El agente activador y el polímero pueden añadirse a la esmectita o sustancia que contiene esmectita, ya sea simultáneamente o en una o más etapas consecutivas. Se prefiere añadir la solución acuosa del agente activador primero.

40 Si los iones de sodio y litio en la matriz de la esmectita, si en su caso componen no más del 50 % de la suma de los cationes de la matriz intercambiables, que el límite inferior de un agente activador soluble en agua en la primera etapa del presente procedimiento se establece en un 0,1 % en peso.

45 Ya que tanto el agente activador como el polímero se introducen en la primera etapa, principalmente en forma de soluciones acuosas, se producen reacciones rápidas. Sin embargo, las condiciones de reacción que prevalecen en esta primera etapa, en particular, las proporciones de los reactivos individuales, no permiten una reacción completa que conduce a la estructura reticulada final estable requerida. En esta etapa solo se produce una activación parcial acoplada a la formación de algunos enlaces químicos entre la esmectita y el polímero. Esto implica que la agitación no requiere alta energía mecánica. Teniendo en cuenta que la segunda etapa requiere la presencia de al menos 20 % en peso de agua, el secado de la mezcla resultante no siempre es necesario. Si todavía está incluida una etapa de secado, ello normalmente implica la eliminación de solo una parte de agua introducida con las dos soluciones acuosas; por lo tanto el requerimiento de energía de esta etapa de secado opcional es bajo.

50 En la segunda etapa, el 0 - 5 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un agente activador soluble en agua y el 0,3 - 5 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un polímero soluble en agua capaz de reaccionar con la esmectita se añaden con agitación a la mezcla obtenida en la primera etapa, que contiene al menos 20 % en peso de agua, en el que el polímero soluble en agua se añade en parte o en su totalidad como un sólido seco. Aunque la activación continua en estas condiciones, la disolución del polímero es más bien lenta, por lo tanto la cantidad de polímero disuelto es insuficiente para formar la estructura reticulada final. Esto implica que la

agitación no requiere alta energía mecánica tampoco en esta etapa.

Si los iones de sodio y litio en la matriz de la esmectita, si en su caso componen no más del 50 % de la suma de los cationes de la matriz intercambiables, que el límite inferior de un agente activador soluble en agua en la segunda etapa del presente procedimiento se establece en un 0,5 % en peso.

- 5 El agente activador y el polímero pueden añadirse a la esmectita o sustancia que contiene esmectita en la segunda fase, ya sea simultáneamente o en una o más etapas consecutivas.

Se prefiere que en la primera etapa de al menos una parte del agente activador soluble en agua y del polímero soluble en agua se mezclan en forma de soluciones acuosas, especialmente que en la segunda etapa al menos una parte del polímero soluble en agua se mezcla como sólidos secos.

- 10 La mezcla homogeneizada obtenida al final del presente procedimiento se somete a extrusión para formar cuerpos conformados (por ejemplo, bolas, barras, gránulos, bloques pequeños etc.). Tras las fuerzas de presión y de cizalladura ejercidas sobre la mezcla por la extrusora y después del calentamiento local de la mezcla en la extrusora, la activación de la esmectita continua y las reacciones posteriores entre la esmectita y el polímero proceden, lo que lleva a la formación de la estructura reticulada final requerida. Esto significa que esta etapa de extrusión reemplaza el amasado mecánico largo, complicado y de gran intensidad de energía requerido en los procedimientos conocidos para obtener un producto de la reacción esmectita reticulada/polímero capaz de captar y liberar agua de modo reversible.

- 20 En esta etapa de extrusión se forman cuerpos conformados, que posteriormente se secan y/o trituran. A medida que el área de superficie específica de estos cuerpos conformados es mucho mayor que la de la mezcla antes de la extrusión, el secado se puede realizar fácilmente y de forma rápida, y con un requisito de energía aceptablemente bajo. A veces es suficiente mantener los cuerpos conformados a temperatura ambiente, opcionalmente en una cámara ventilada. Una parte del contenido de agua se elimina de la mezcla de partida durante la extrusión, lo que reduce aún más los requisitos de energía de la etapa de secado.

- 25 Se pueden conseguir efectos similares si, en lugar de o junto a la extrusión, se aplica una agitación más larga e intensa en combinación con presión y/o calentamiento. Durante la compactación, la agitación y molturación por procedimientos convencionales en campos abiertos también se extrae una parte del contenido de agua de la mezcla y se forman piezas desmenuzables, después de lo cual el material se puede secar y/o triturar fácilmente.

- 30 El secado debe realizarse a temperaturas que no dañen el polímero ni la unión polímero/esmectita. Por lo tanto, es aconsejable que la temperatura de la superficie de la sustancia que se va a secar no exceda los 120 °C. Esto también se refiere a la etapa de secado opcional después de la primera etapa.

Los cuerpos conformados secos, cuando son lo suficientemente pequeños, se pueden utilizar para fines de aislamiento del agua como tales, pero es más preferido triturarlos antes de su uso. Esto se puede realizar mediante operaciones convencionales, por ejemplo, molienda, trituración, pulverización, etc.

- 35 Las esmectitas y sustancias que contienen esmectita modificadas se producen de acuerdo con la invención en condiciones totalmente controladas. Esto implica que se pueden preparar con las características prescritas y fiables de calidad, y se pueden evitar todas las fluctuaciones no deseadas en cuanto a la calidad que se pueden atribuir a la formación espontánea de gel.

- 40 La esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada producida de acuerdo con la invención puede (y por lo general lo hace) contener algún agente activador y/o polímero que no ha reaccionado, y la propia esmectita puede (y por lo general lo hace) contener sitios capaces de intercambiar iones con agentes activadores. Estos restos de reactivos y los sitios activables sirven como depósitos para reacciones adicionales cuando la esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada contacta con el agua durante su uso. Estas reacciones adicionales refuerzan aún más la estructura de gel reticulada, lo que significa que las propiedades aislantes de la esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada mejoran en paralelo con su uso.

- 45 Todas las esmectitas y sustancias que contienen esmectita (rocas naturales, productos de minería, mezclas artificiales, etc.) mencionadas en la literatura como adecuadas para fines de aislamiento se pueden utilizar como sustancias de partida en el procedimiento según la invención. De las sustancias que contienen esmectita, se prefieren aquellas con un contenido en esmectita de al menos 30 % en peso. Las mezclas de dos o más esmectitas y/o sustancias que contienen esmectita también son aplicables. Incluso las esmectitas y las sustancias que contienen esmectita con contenidos altos de cationes monovalentes (tales como bentonita rica en sodio originaria de Wyoming, etc.) no están excluidas. Cuando la esmectita o sustancia que contiene esmectita de partida pertenece a este tipo, la cantidad de agente activador que se va a añadir se puede dejar fuera en la primera y/o la segunda etapa, pero se mantiene mejor cerca del límite inferior y, preferentemente, se puede usar un compuesto de magnesio como agente activador ya sea solo o en combinación con una sal de un catión monovalente.

- 55 En una realización específica de la presente invención se prefiere añadir a la mezcla una pequeña cantidad (por lo general aproximadamente 0,1 – 2 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita) de un compuesto de metal

alcalinotérreo soluble en agua cuando la esmectita o sustancia que contiene esmectita de partida es rica en cationes monovalentes. Estos compuestos de metales alcalinos añadidos ayudan a la formación de enlaces puente entre la esmectita y el polímero. Cuando el contenido de catión monovalente de la esmectita o sustancia que contiene esmectita de partida es bajo, normalmente no se requiere el uso de compuestos de magnesio como agentes activadores y/o añadir a la mezcla una sal de metal alcalinotérreo soluble en agua.

Como una ventaja particular, las rocas o productos de minería que contienen esmectita en bruto también se puede utilizar en el procedimiento de la invención. En el presente documento, el término "en bruto" significa que la roca o producto de minería que contiene esmectita se utiliza en la forma en que se obtiene de la mina, sin ningún tratamiento previo.

Todos los agentes activadores que figuran en las referencias citadas pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención solos o como una combinación de dos o más agentes activadores. Aunque las sales de cationes monovalentes, los que tienen un anión que forma un precipitado insoluble con metales de tierras alcalinas son los preferidos, el ámbito de los agentes activadores no se limita a estas sales (véase a este respecto el documento DE 940.396). Los carbonatos y fosfatos de metales alcalinos, tales como carbonato sódico, fosfato trisódico y carbonato de litio, son agentes activadores particularmente preferidos.

Los polímeros solubles en agua capaces de reaccionar con esmectitas se pueden utilizar en el procedimiento de acuerdo con la invención. También se pueden utilizar mezclas de dos o más polímeros. El peso molecular del polímero está generalmente por encima de 900.000 y por debajo de 15.000.000; el intervalo de peso molecular preferido es de 2.000.000 - 12.000.000. Los polímeros preferidos son los siguientes: poli(acrilamida), polimetacrilamida, ácido poli(acrílico), ácido poli(metacrílico), poli(acrilamida parcialmente hidrolizada), copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, copolímeros de acrilamida y un éster acrílico, variantes parcialmente hidrolizadas de estos últimos copolímeros, copolímeros de alcohol vinílico y ácido acrílico, alcoholes de polivinilo, ésteres de polivinilo parcial o completamente hidrolizados, óxidos de polietileno, polisacáridos y copolímeros de injerto en los que las cadenas laterales de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y/o metacrilamida se injertan en un esqueleto de celulosa. En una realización especial, se prefiere que dicho polímero soluble en agua sea un (co)polímero de tipo de acrilamida de cadena lineal con un grado de hidrólisis de como máximo el 30 %.

Cualquiera de las extrusoras convencionales se puede utilizar para llevar a cabo la extrusión. Como se ha indicado anteriormente, el calentamiento local de la mezcla se produce durante la extrusión, que ayuda altamente la formación de la estructura reticulada final. Se prefiere mantener la temperatura de la mezcla calentada localmente por debajo de 150 °C.

La presente invención se refiere a una esmectita o sustancia que contiene esmectita capaz de formar un gel y captar y liberar agua de modo reversible que contiene 0-6 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un agente activador soluble en agua y 0,3 - 6 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un polímero soluble en agua, en la que

al menos el 10 % en peso (calculado sobre la capacidad total de unión al polímero de la esmectita) de los polímeros se une con la arcilla que produce un compuesto orgánico de arcilla, y

al menos el 15 % en peso (calculado sobre la capacidad total de unión al polímero de la esmectita) de los polímeros se encuentra en forma libre, es decir no unido a la arcilla, en la que dicha sustancia contiene preferentemente 0,1 - 2 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un compuesto de metal alcalinotérreo soluble en agua.

Las esmectitas o sustancias que contienen esmectita modificadas producidas de acuerdo con la invención se pueden aplicar a la zona o al objeto que se va a tratar por cualquier técnica utilizada en el aislamiento. Los ejemplos de tales técnicas se discuten con detalle en las referencias citadas.

La presente invención se refiere adicionalmente al uso de esmectitas o sustancias que contienen esmectita modificadas en combinación con un material inerte como aislamiento estanco al agua, en el que el material inerte se ha elegido del grupo de arena, relleno de roca triturada y residuos sólidos industriales insolubles en agua. Además, el contenido de esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada (calculado sobre el peso seco de la carga) es de al menos 4 %, preferentemente de al menos 10 %, y en el que más del 75 % (preferentemente más del 85 %) de la carga tiene un tamaño de partícula > 63 µm.

Las esmectitas o sustancias que contienen esmectita modificadas producidas de acuerdo con la invención se pueden utilizar para la producción de aislamientos estancos al agua, pero también es aplicable para todos los fines que pueden utilizar diferentes hidrogeles de silicato/orgánicos. Campos de uso particularmente preferidos son los siguientes:

- aislamiento estanco al agua de cuencas (agua), reservorios, presas, zonas de residuos y otros objetos expuestos a los efectos dañinos del agua;
- aislamiento de almacenes de residuos;
- capa de cubierta de almacenes subterráneos de residuos antes de volver a cultivar su superficie;

- agente de carga para cavidades y grietas en las paredes, presas y otros objetos expuestos al agua;
- formar una capa de barrera para mejorar la retención de agua y nutrientes de los suelos;
- formar un lecho de vibración - equilibrio y aislamiento para vías férreas, carreteras y otros objetos expuestos a daños por vibración.

5 Las esmectitas o sustancias que contienen esmectita modificadas producidas de acuerdo con la invención se pueden utilizar para los fines anteriores como tales o en mezcla con uno o más aditivos convencionales. Los ejemplos típicos de aditivos convencionales se divulgan en los documentos US 5.640.168 y US 6.340.385.

Estos usos también están cubiertos por el ámbito de la invención.

A continuación se ilustrará la invención basándose en los ejemplos no limitantes siguientes.

#### 10 **Ejemplo 1**

La bentonita bruta originaria de Mylos (Grecia) con un contenido en esmectita de 80 % en peso se utilizó como sustancia que contiene esmectita de partida. A 1,0 kg de la sustancia de partida se añadieron 5,0 g de sodio carbonatado disuelto en 150 ml de agua, con agitación para obtener una mezcla que contiene 35 % en peso de agua. La mezcla se agitó durante otros 15 minutos, después se añadieron 120 ml de una solución acuosa al 0,5 % en peso de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida (peso molecular: 4.000.000: grado de hidrólisis: 15 %) a la mezcla en agitación. La mezcla se agitó durante otros 10 minutos y después se secó hasta un contenido de agua de 32 % en peso a una temperatura no superior a 80 °C. A continuación, a la mezcla previamente secada se añadieron 20,0 g de carbonato de sodio en polvo y 12,0 g del copolímero anterior en forma de esferas de tamaño de partícula fino en agitación intensa. La mezcla se homogeneizó y después se pasó a través de una picadora de carne doméstica que sirve como extrusora. Las barras finas resultantes se secaron a 80 °C y a continuación se redujeron a polvo en un molino de martillos de laboratorio.

La sustancia que contiene esmectita modificada resultante se sometió a los siguientes ensayos:

(A) Reversibilidad de la captación y liberación de agua;

25 20,0 g de la sustancia que contiene esmectita modificada se mezclaron con 160 ml de agua con agitación. Se formó un hidrogel de hinchamiento rápido. El hidrogel se secó a 80 °C y la sustancia seca resultante se pulverizó en un mortero de laboratorio. El polvo resultante se mezcló de nuevo con 160 ml de agua en agitación, después de lo cual se obtuvo un hidrogel estable. Este ciclo de secado/humectación se repitió cinco veces después de lo cual siempre se pudo regenerar el hidrogel estable. Esto indica que la sustancia que contiene esmectita modificada es capaz de formar una estructura de gel estable y de captar y liberar agua de modo reversible.

30 (B) Capacidad de aislamiento del agua:

Arena gruesa seca con un tamaño de partícula de 1 - 3 mm se introdujo en un tubo de vidrio de 10 cm de diámetro abierto por ambos extremos, pero estrechado en la parte inferior. Una capa de 4 cm de espesor de la sustancia que contiene esmectita modificada se cargó sobre la arena. El agua se cargó sobre la sustancia que contiene esmectita modificada en una altura de 1 m y se dejó reposar al conjunto. La arena cargada en la parte inferior del tubo se mantuvo completamente seca incluso después de 2 meses, lo que indica la excelente capacidad de aislamiento del agua de la sustancia que contiene esmectita modificada.

(C) Formación de gel estable

35 La capa que contiene esmectita modificada DE 4 cm de espesor se extrajo del tubo de vidrio después de 2 meses. Una parte saturada húmeda se separó del resto de la capa y se a mano se le pudo dar la forma de una tortita fina y más localmente se pudo estirar hasta un gel de membrana fino a través del cual se podía observar el otro lado pero todavía mostraba una estructura reticulada continua.

(D) Propiedades adhesivas

40 200 g de la sustancia que contiene esmectita modificada se mezclaron con 50 ml de agua y 1.000 g de ríos y con un tamaño de grano de 0 a 3 mm y 95 % > 63 µm. Arena gruesa seca con un tamaño de partícula de 1 - 3 mm se introdujo en un tubo de vidrio de 10 cm de diámetro abierto por ambos extremos, pero estrechado en la parte inferior. Una capa de 7 cm de espesor de la mezcla de la sustancia que contiene esmectita modificada y arena se cargó sobre la capa de arena. Una capa superior de 30 cm de espesor de la misma arena gruesa seca se cargó sobre la capa de mezcla. El agua se cargó sobre la capa superior en una altura de 0,7 m y se dejó que el conjunto reposara durante cuatro meses. La capa que contiene esmectita modificada se extrajo del tubo de vidrio y una parte saturada húmeda se separó del resto de la capa. Se pudo formar un material con forma de tortita plana con un espesor de 1 cm y se mantuvo a un lado sin rotura y las partículas de arena se encerraron sin que se salieran.

#### 55 **Ejemplo 2**

La bentonita bruta obtenida de una mina turca, que contiene 70 % en peso de esmectita, se utilizó como sustancia que contiene esmectita de partida. A 1.000 kg de la sustancia de partida se añadieron 7,0 kg de carbonato sódico disuelto en 100 litros de agua, con agitación para obtener una mezcla que contiene 33 % en peso de agua. La agitación continuó y 50 litros de una solución acuosa que contiene 8,0 kg de una poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada (peso molecular: 3.000.000) se añadieron a la mezcla. La mezcla resultante se secó hasta un contenido

de agua de 32 % en peso a una temperatura no superior a 85 °C. A continuación, 13,5 kg de carbonato sódico en polvo y 10,5 kg de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida (grado de hidrólisis: 25 %, peso molecular: 3.500.000) se añadieron en forma de gránulos finos a la mezcla previamente secada en agitación intensa. La mezcla se extruyó con una prensa de ladrillo, las losas resultantes se secaron a 70 °C y las placas secas se pulverizaron en un molino de bolas.

La sustancia que contiene esmectita modificada resultante se sometió a los ensayos (A) y (B) como se describe en el Ejemplo 1, con la diferencia de que en el Ensayo (A) 50 g de la sustancia que contiene esmectita modificada se mezclaron con 200 ml de agua. Los resultados indican que la sustancia que contiene esmectita modificada es capaz de formar una estructura de gel estable y de captar y liberar agua de modo reversible, y tiene una capacidad de aislamiento del agua excelente.

### Ejemplo 3

La bentonita sódica bruta originaria de Wyoming (EE.UU.) con un contenido en esmectita de 85 % en peso se utilizó como sustancia que contiene esmectita de partida. A 500 g de la sustancia de partida se añadieron 1,0 g de carbonato sódico disuelto en 80 ml de agua, con agitación para obtener una mezcla que contiene 36 % en peso de agua. Esta mezcla se agitó durante 25 minutos, período durante el cual se introdujeron 60 ml de una solución acuosa al 0,4 % en peso de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida (grado de hidrólisis: 20 %, peso molecular: 2.500.000). La mezcla homogeneizada se secó hasta un contenido de agua de 32 % en peso a una temperatura no superior a 80 °C. A continuación, 5,0 g de carbonato sódico en polvo, 1,5 g de hidróxido de calcio en polvo y 8,0 g del polímero anterior en forma de gránulos finos se añadieron a la mezcla seca en agitación intensa. La mezcla homogeneizada se extruyó en una extrusora de laboratorio a una barra 10 mm de diámetro, la barra se cortó en pequeños cilindros, los cilindros se secaron a una temperatura no superior a 80 °C, y la sustancia seca se pulverizó.

La sustancia que contiene esmectita modificada resultante se sometió a los ensayos (A) y (B) como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados indican que la sustancia que contiene esmectita modificada es capaz de captar y liberar agua de modo reversible y tiene una excelente capacidad de aislamiento del agua.

### Ejemplo 4

4.1. Una cantidad de 20 gramos del producto final producido de acuerdo con el ejemplo 1 se mezcló con 200 ml de agua corriente (dureza de grado 12 G). Después de una agitación de un minuto (200 rpm/min), la suspensión se cargó en un tubo de vidrio de 2 cm de diámetro. Después de 30 minutos de tiempo de sedimentación se midió el volumen de los lodos y la turbidez del agua restante. El volumen de lodos era de 5,5 cm. Por encima del precipitado había presente una fase de agua limpia (turbidez inferior a 20 ntu).

4.2. Se preparó un producto utilizando la misma bentonita bruta, el agente activador y el copolímero utilizados y descritos en el ejemplo 1. Los componentes se mezclaron juntos en un estado seco en la misma cantidad y proporción que en el ejemplo 1. La mezcla se pulverizó en un martillo de martillos de laboratorio. Con 20 gramos de este material se ejecutó el mismo ensayo como se realizó en el ejemplo 4.1. El volumen del lodo resultante fue de 3,2 cm y por encima del lodo había una suspensión turbia presente.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada capaz de formar un gel con una estructura reticulada estable y capaz de suspender y liberar agua de modo reversible mediante el tratamiento de una esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada con un agente activador soluble en agua y con un polímero soluble en agua capaz de reaccionar con dicho esmectita, **caracterizado porque** en una primera etapa, 0 - 3,0 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, del agente activador soluble en agua y 0,05 - 1,0 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, del polímero soluble en agua se mezclan con la esmectita o sustancia que contiene esmectita no activada, a continuación en una segunda etapa, 0 - 5,0 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, del agente activador soluble en agua y 0,3 - 5 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, del polímero soluble en agua se mezclan con la mezcla obtenida en la primera etapa, en la que al menos una parte de dicho polímero soluble en agua se añade como un sólido seco, en el que el contenido de agua en la primera etapa es al menos 20 % en peso y el contenido de agua en la segunda etapa es como máximo 50 % en peso, en base a la mezcla, en la que la relación de los reactivos individuales no permiten una reacción completa que conduce a dicha estructura reticulada estable requerida.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la primera etapa, al menos una parte tanto del agente activador soluble en agua como del polímero soluble en agua se mezclan como soluciones acuosas.
3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, **caracterizado porque** en la segunda etapa al menos una parte del polímero soluble en agua se mezcla como sólidos secos.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se usa una bentonita rica en iones alcalinos como sustancia que contiene esmectita no activada, en el que 0,1 - 2 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un compuesto de metal alcalinotérreo soluble en agua se añade a la mezcla.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la mezcla obtenida se forma en cuerpos conformados mediante extrusión y, si es necesario, los cuerpos conformados resultantes se secan y/o se trituran.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la mezcla obtenida se forma en piezas desmenuzables mediante agitación y molturación de la mezcla en campos abiertos en combinación con presión y/o secado y calentamiento y, si es necesario, los cuerpos conformados resultantes se secan y/o se trituran.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una bentonita en bruto con un contenido en esmectita de al menos 30 % en peso se utiliza como sustancia que contiene esmectita no activada.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se utiliza un polímero soluble en agua con un peso molecular superior a 900.000, en particular, porque se usa un polímero soluble en agua con un peso molecular de 2.000.000 a 12.000.000, preferentemente porque dicho polímero soluble en agua es un (co)polímero de tipo de acrilamida de cadena lineal con un grado de hidrólisis de como máximo el 30 %, especialmente porque se utiliza una mezcla de (co)polímeros, en el que la cantidad de (co)polímero de tipo de acrilamida de cadena lineal es al menos 30 % en peso, calculado para el peso total de la mezcla de (co)polímeros.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se usa un carbonato de metal alcalino y/o un fosfato de metal alcalino como agente activador.
10. Una esmectita o sustancia que contiene esmectita capaz de formar un gel y captar y liberar agua de modo reversible que contiene 0-6 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un agente activador soluble en agua y 0,3 - 6 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un polímero soluble en agua, en la que al menos el 10 % en peso (calculado sobre la capacidad total de unión al polímero de la esmectita) de los polímeros se une con la arcilla que produce un compuesto orgánico de arcilla, y al menos el 15 % en peso (calculado sobre la capacidad total de unión al polímero de la esmectita) de los polímeros está en forma libre, es decir, no unido a la arcilla.
11. Una esmectita o sustancia que contiene esmectita de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** dicha sustancia contiene 0,1 - 2 % en peso, calculado sobre el peso de la esmectita, de un compuesto de metal alcalinotérreo soluble en agua.
12. El uso de una esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11 o producida mediante una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, como tales o en combinación con uno o más aditivos convencionales, como un aislamiento estanco al agua.

- 5 13. El uso de una esmectita o sustancia que contiene esmectita modificada de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11 producida mediante una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, en combinación con un material inerte como un aislamiento estanco al agua, en el que el contenido de la esmectita o sustancia que contiene esmectita (calculada sobre el peso seco de la carga) es al menos 4 %, preferentemente al menos 10 %, y en el que más de 75 %, preferentemente más de 85 %, de la carga tiene un tamaño de partícula  $> 83 \mu\text{m}$ , en particular que el material inerte se ha seleccionado de entre el grupo de arena, carga de roca triturada y residuos sólidos industriales insolubles en agua.