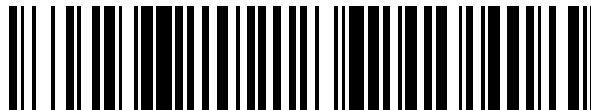


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 613**

51 Int. Cl.:

C08L 33/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2010 PCT/US2010/041885**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011 WO11022134**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2010 E 10734870 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2467428**

54 Título: **Composiciones y artículos hinchables en agua salada**

30 Prioridad:

19.08.2009 US 543757

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

21.02.2017

73 Titular/es:

**AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)
2870 Forbs Avenue
Hoffman Estates, IL 60192, US**

72 Inventor/es:

**DONOVAN, MICHAEL;
LOGSDON, JASON, M. y
MOSIEWICZ, MAREK, R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 602 613 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 y artículos hinchables en agua salada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones, métodos y artículos de fabricación útiles como composiciones y artículos impermeabilizantes para superficies impermeabilizantes contra la penetración de agua que contenga sal de alta conductividad, por ej., agua de bahías, aguas subterráneas, agua de las marismas, aguas salobres, agua oceánica y aguas residuales de minería. Estas composiciones y artículos son útiles en la formación de áreas de construcción impermeabilizadas sometidas a contacto con aguas de alta conductividad tales como agua oceánica, lagunas, áreas de contención de residuos peligrosos o tóxicos, superficies de cimentación subterráneas. Más en particular, la presente invención se dirige a composiciones impermeabilizantes en agua salada y artículos de fabricación que incluyen: (i) un copolímero de poli(acrilamida parcialmente reticulada/poli(ácido acrílico) parcialmente neutralizado; (ii) una arcilla de esmectita; (iii) al menos un elastómero, por ej., caucho de butilo; (iv) al menos un agente plastificante tal como poliisobuteno (también conocido como poliisobutileno) o poliisopropeno y (v) un floculante catiónico. Estas composiciones pueden presentar una consistencia "similar a la masilla" o "pastosa" o se pueden extruir en una configuración de "cordón" flexible o se pueden conformar en materiales laminares y pueden ser soportados por una tela de tejido y/o de no tejido.

Antecedentes de la invención y técnica anterior.

20 Se han aplicado varios polímeros, arcillas hinchables y artículos multicapa de fabricación a la superficie de suelo para proporcionar una capa impermeabilizante para evitar la penetración de agua y/o materiales peligrosos o tóxicos en la tierra y para proporcionar áreas de contención de agua a lagunas, estanques y otros. Las arcillas hinchables por agua, tales como bentonita, se han aplicado directamente a la superficie del suelo y han afectado al lugar, como se describe en la Patente de EE.UU. previa de este cesionario N° 3.986.365. Además, se han fabricado muchos artículos multicapa, diferentes, de fabricación que contienen una arcilla hinchable por agua, tal como bentonita de sodio, asegurando la arcilla hinchable por agua a las superficies interiores principales de materiales laminares flexibles, por ej., la Patente de EE.UU. de Clem N° 4.501.788, para aplicación a la superficie del suelo en relación contigua o superpuesta a artículos multicapa colindantes. Los ejemplos de otros materiales laminares flexibles que contienen arcillas hinchables por agua aseguradas de manera adhesiva se encuentran en las siguientes Patentes de EE.UU. de Clem N° 4.467.015; McGroarty, et al. 4.693.923; Harriett 4.656.062 y Harriett 4.787.780.

30 La solicitud de patente británica publicada de R. U. GB 2.202.185A describe una capa de bentonita hinchable en agua entre capas de tela flexibles que han sido perforadas con aguja juntas en un telar de aguja que asegura las capas superior e inferior entre sí, en la que al menos una de las capas de tela es un material textil no tejido.

35 Se construye otra barrera impermeabilizante, descrita en la Patente de EE.UU. de Blais N° 4.344.722, en el campo aplicando una primera capa de tela permeable al agua, flexible, solapando un espesor de material de arcilla hinchable en agua y aplicando un recubrimiento de la misma tela permeable al agua, flexible, sobre la misma. Otras patentes que describen el uso de capas de barrera al agua para proteger una superficie del suelo incluyen la Solicitud de Patente Británica 1.059.363; la Solicitud de Patente Británica 1.029.513 y la Solicitud de Patente Británica 1.129.840.

40 La Patente Alemana DE 37 04 503 C2 describe un artículo con dos capas de tela que incluye una tela de no tejido, rodeando a una capa de arcilla de bentonita en el que las dos capas de tela son perforadas con aguja juntas. La Patente de EE.UU. de Crawford N° 4.565.468 describe un artículo que incluye dos capas de tela que rodean a una capa de arcilla de bentonita en el que las dos capas de tela son acolchadas juntas en un patrón que forma compartimentos de cuatro lados. La Patente de EE.UU. de este cesionario N° 5.389.166 describe la incorporación de una arcilla hinchable en agua a una malla protectora mientras se pone fibra para formar la malla protectora.

45 Mientras los artículos descritos en las patentes ya mencionadas son eficaces para impermeabilización contra la penetración de agua relativamente no contaminada, son incapaces de evitar la penetración de agua que contenga sal (por ej., NaCl), tal como agua oceánica.

50 La solicitud de patente de este cesionario N° de Serie 11/942.638, presentada el 19 de noviembre de 2.007, describe copolímeros de acrilato hinchables en agua salada que se hinchan en contacto con agua contaminada con sal. Como se describe en esta solicitud, el copolímero se dispone contra una capa de membrana y sirve para taponar la capa de membrana en caso de que la membrana tenga una fuga.

55 La investigación de este cesionario posterior a la presentación de la patente N° de Serie 11/942.638 se refirió a composiciones hinchables en agua salada que se hincharían cuando estuvieran en contacto con agua contaminada por sal, pero que no requerirían una capa de tela o película de contacto, por ej., para taponar un espacio alrededor de una tubería en un área contaminada en agua salada. Esta investigación reveló que los copolímeros acrílicos hinchables en agua salada descritos en la patente N° de Serie 11/942.638 no permanecerían lo suficientemente intactos sin una capa de tela o película adherente, por ej., para usos en forma de cordón o de consistencia de pasta, tal como se describe en las Patentes de EE.UU. de este cesionario N° 4.656.062; 4.810.573; 4.773.989; 4.787.780;

- 4.668.724; 4.534.926 y 5.580.630. Sorprendentemente, sin embargo, se encontró que la composición se podía hinchar en contacto con agua contaminada por sal y mantenerse cohesiva siempre que la composición incluyera: (i) un floculante catiónico, junto con (ii) copolímero de ácido acrílico/poliacrilamida, insoluble en agua, parcialmente reticulado, parcialmente neutralizado, (iii) arcilla, (iv) un elastómero, tal como caucho de butilo y (v) un agente plastificante tal como polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno. Se debería entender que las composiciones descritas en la presente memoria pueden incluir una o más capas de geotextil tejido o no tejido y/o pueden incluir una capa de una película soluble en agua, como se describe y se reivindica en la Patente de EE.UU. de este cesionario N° 5.580.630.
- Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones que comprenden: (i) un copolímero parcialmente reticulado de acrilamida y poli(ácido acrílico) parcialmente neutralizado, preferiblemente un copolímero de acrilamida/acrilato de potasio, acrilato de sodio/ácido acrílico (CAS# 312-12-13-2), por ej., STOCKOSORB o STOCKOSORB S o STOCKOSORB F de Stockhausen, Inc. de Greensboro, NC; junto con (ii) un arcilla de esmectita; (iii) un elastómero, por ej., caucho de butilo; (iv) un agente plastificante tal como polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno y (v) un floculante catiónico, impermeabilizarán las superficies contra la penetración de agua de alta conductividad mientras permanecen cohesivas. Las composiciones y los artículos descritos en la presente memoria son lo más útil para proporcionar una barrera al agua contra agua que contenga iones multivalentes ("agua salada") con una conductividad de al menos 15 mS/cm, preferiblemente al menos 20 mS/cm, más preferiblemente al menos 30 mS/cm, incluso más preferiblemente al menos 40 mS/cm y lo más preferiblemente al menos 50 mS/cm.
- Se han producido polímeros superabsorbentes ("PSA") desde los años 70 para uso en una variedad de productos incluyendo, entre otros, productos para la higiene, tales como pañales desechables, pantalones de entrenamiento, productos de higiene femenina y dispositivos para la incontinencia, productos agrícolas y hortícolas y absorbentes industriales y medioambientales. Los PSA se utilizan principalmente para aumentar o mejorar la capacidad de absorción del agua de los productos.
- Los PSA se producen a partir de una variedad de componentes por una variedad de procedimientos. Por ejemplo, los PSA con frecuencia se fabrican de monómeros tales como acrilamida, ácido acrílico y acrilato, que son particularmente adecuados para aplicación en productos para la higiene.
- Alternativamente, las arcillas hinchadas, tales como arcillas de esmectita de sodio, por ej., bentonita de sodio, se pueden usar para proporcionar una capacidad de absorción de agua a un producto. Con respecto al coste, el coste de las arcillas hinchadas tiende a ser mínimo comparado con el de los monómeros químicos descritos anteriormente. Además, las arcillas hinchadas son relativamente estables comparado con monómeros químicos y no son como un objeto de degradación. Sin embargo, las arcillas hinchadas presentan una capacidad de absorción de agua significativamente menor que la del PSA, y como el copolímero PSA de ácido acrílico parcialmente neutralizado, parcialmente reticulado, común, las esmectitas de sodio no presentan suficiente hinchamiento libre cuando se ponen en contacto por agua salada de alta conductividad para actuar como una barrera de agua salada.
- Algunos productos incluyen tanto un PSA como una arcilla hinchada, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.610.780 y la Patente de EE.UU. de este cesionario N° 6.783.802. Ni los PSA ni las arcillas hinchables en agua, sin embargo, han podido impermeabilizar las superficies contra la penetración de agua salada, por ej., agua contaminada con iones, de alta conductividad, tal como agua oceánica.
- Es conocido que el grupo de arcillas de la montmorillonita se hidratan y se hinchan en agua dulce pero el hinchamiento se inhibe sustancialmente en agua salada. El agua salada se encuentra con frecuencia en los entornos de uso de arcillas de bentonita donde se emplea ventajosamente bentonita por su capacidad de hinchamiento, por ejemplo, como un aditivo en lodos de perforaciones para el fin de sellar fisuras en formaciones de arcillas que rodean al agujero del taladro para evitar la pérdida de fluido de perforación y en el sellado de lagunas y vertederos. Cuando se pone en contacto con agua salada, la capacidad de hinchamiento y la estabilidad de las arcillas de montmorillonita comunes se inhiben drásticamente haciendo necesario usar cantidades mucho mayores de la arcilla para conseguir el grado de hinchamiento necesario para fines de sellado. En algunos casos, las arcillas de paligorskita se usan en vez de las arcillas de montmorillonita debido a sus mejores propiedades de dispersión en agua salada, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.202.413.
- En el pasado, se han desarrollado arcillas de bentonita modificadas por este cesionario con una capacidad de hinchamiento sustancialmente menos inhibida en agua salada. Los ejemplos de dichas bentonitas modificadas son las bentonitas tratadas con polímero descritas en las Patentes de EE.UU. de Clem N° 3.949.560; 4.021.402; 4.048.373 y 4.103.499.
- La Patente de EE.UU. de este cesionario N° 4.634.538 explica que pueden añadirse una o más gomas, tales como goma xantana, a una arcilla hinchable por agua para mejorar su hinchamiento libre cuando se hidrata con agua salada. La Patente de EE.UU. de este cesionario N° 5.578.219 describe la impregnación de una arcilla hinchable en agua, seca, con una disolución acuosa de un polímero soluble en agua seguido por secado de nuevo para mejorar la capacidad de la arcilla para absorber agua contaminada.

Se han usado copolímeros de acrilamida/acrilato de sodio o potasio/ácido acrílico, parcialmente reticulados, para retención de agua y nutrientes de plantas en la agricultura por mezclamiento de los copolímeros en el suelo para contacto con, y como una fuente de agua y nutrientes para, las raíces de las plantas, pero no se ha reconocido que proporcionen suficiente hinchamiento libre cuando se ponen en contacto con agua salada para fines de impermeabilización de superficies en contacto con agua salada, como se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 11/469.273 y la Patente de EE.UU. N° 5.317.834.

Este cesionario también tiene una serie de patentes referidas a composiciones hinchables en agua dulce que comprenden una arcilla de bentonita no hidratada que se pone en contacto íntimamente con un agente de pegajosidad o plastificante tal como polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno o mixturas y mezcla con un elastómero, tal como caucho de butilo, que es capaz de hincharse en agua dulce y es capaz de estirarse o expandirse cuando se hidrata con agua dulce. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. N° 4.656.062; 4.810.573; 4.773.989; 4.787.780; 4.668.724; 4.534.926 y 5.580.630.

La Patente de EE.UU. 3.558.545 describe un fluido de perforación de bajo contenido en sólidos que comprende agua, bentonita, un copolímero de acrilato-acrilamida soluble en agua y un poliacrilato soluble en agua, en particular cantidades especificadas.

La patente europea EP 1 616 906 A1 describe composiciones de caucho, bentonita, poliacrilato y una poliolefina.

La patente europea EP 0 645 181 A2 describe un método para mejorar la resistencia contaminante de un arcilla de esmectita. Después del secado inicial común de la arcilla a un contenido de humedad de 12% en peso o menos, la arcilla se impregna con una disolución acuosa que contiene un polímero soluble en agua, disuelto y se humedece la arcilla a un contenido de humedad de más del 12% en peso, basado en el peso seco de la arcilla, y se vuelve a secar después a un contenido de humedad de 12% en peso o menos, basado en el peso seco de la arcilla.

Resumen

La presente invención se refiere a una composición capaz de hincharse en agua salada que comprende: (i) 5% en peso a 25% en peso de un copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado que contiene 5% en moles a 95% en moles de acrilamida; (ii) 30% en peso a 60% en peso de una arcilla de esmectita; (iii) 3% en peso a 15% en peso de al menos una resina elastomérica; (iv) 0,5% en peso a 25% en peso de al menos un agente plastificante primario para la resina elastomérica, en la que el agente plastificante primario es una poliolefina de cadena lineal o ramificada seleccionada del grupo que consiste en $(C_3H_6)_m$, en el que m es 7 a 60; $(C_4H_8)_n$, en el que n es 6 a 45; $(C_5H_8)_x$, en el que x es 100 a 1.100 y $(C_4H_6)_y$, en el que y es 100 a 1.100 y combinaciones de los mismos y (v) 5% en peso a 30% en peso de un floculante catiónico. Las composiciones, artículos y métodos descritos en la presente memoria quedan intactos para sellado entre y alrededor de las estructuras que están en contacto con agua salada. Las composiciones incluyen: (i) un copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado; (ii) una arcilla de esmectita; (iii) un elastómero, por ej., caucho de butilo; (iv) un agente plastificante tal como polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno y (v) un floculante catiónico, las composiciones presentan un hinchamiento libre y cohesividad excepcionales e inesperados cuando se ponen en contacto con agua de alta conductividad o agua contaminada que contiene iones multivalentes ("agua salada"). Los artículos de fabricación descritos en la presente memoria incluyen todos una combinación de: (i) un copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado; (ii) una arcilla de esmectita; (iii) un elastómero, por ej., caucho de butilo; (iv) un agente plastificante (agente de pegajosidad) tal como polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno y (v) un floculante catiónico, y se usan para impermeabilización contra agua salada preferiblemente cuando se usan en consistencia de tipo masilla o pastosa para rellenar áreas entre y alrededor de las estructuras, por ej., para rodear una tubería insertada en una pared de hormigón, o para sellar entre dos secciones de hormigón. Mas en particular, las composiciones descritas en la presente memoria, según una realización preferida de la presente invención, se incorporan a forma de cordón, varilla, lámina o rodillo como artículos impermeabilizantes o se incorporan a artículos de consistencia de tipo masilla, deformables, para impermeabilizar juntas de hormigón en contacto con agua salada (véase la Patente de EE.UU. N° 4.534.926, añadiendo los PSA de grado agrícola descritos en la presente memoria a la arcilla de bentonita de la patente 4.534.926 e incluyendo un floculante catiónico. Los artículos en forma de lámina o rodillo de fabricación descritos en la presente memoria son autocurativos (sellarán cortes, grietas y fisuras producidos en láminas o películas de barrera al agua, adyacentes, durante o después de la instalación) y son particularmente eficaces en el sellado de uniones entre dos sustratos, por ej., secciones de hormigón y entre revestimientos geocompuestos, adyacentes, en contacto con agua salada.

En una realización, los artículos geocompuestos que contienen las composiciones descritas en la presente memoria se incluyen como una capa de seguridad bajo una capa de material laminar o membrana de barrera al agua, separada, tal como una capa de barrera polimérica, una capa de tejido o no tejido y una capa intermedia de las composiciones descritas en la presente memoria que tienen suficiente hinchamiento libre cuando se ponen en contacto por agua de manera que si se produce una grieta o ruptura en la capa de barrera polimérica, la composición confinada se hinchará lo suficiente con el contacto del agua salada para rellenar la grieta o ruptura para reparar la grieta o ruptura y evitar la fuga de agua salada.

Otro aspecto de los artículos y métodos descritos en la presente memoria es proporcionar una composición que presente suficiente hinchamiento libre cuando se pone en contacto con agua salada de manera que la composición pueda proporcionar una barrera para sellar contra la penetración del agua salada sin una capa de barrera al agua adyacente.

- 5 Los anteriores y otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada junto con los dibujos.

Breve descripción de los dibujos.

La FIG. 1 es una vista esquemática del aparato usado para fabricar una realización de las composiciones y artículos descritos en la presente memoria;

- 10 La FIG. 2 es una vista en perspectiva de una composición de la presente invención conformada en una forma alargada, rectangular (cordón);

La FIG. 3 es una vista en perspectiva de un bloque rectangular de la composición de la presente invención previamente a la hidratación mediante agua salada;

- 15 La FIG. 4 es una vista en perspectiva que muestra el bloque de composición de la FIG. 3 después de hidratación mediante agua salada;

La FIG. 5 es un dibujo esquemático partido parcialmente del aparato y la composición usados para fabricar el artículo de la FIG. 6 y

La FIG. 6 es una vista en perspectiva partida parcialmente de un artículo de tipo lámina.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas.

- 20 Las composiciones y los artículos descritos en la presente memoria pueden entenderse más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada y los ejemplos proporcionados en la misma. Se tiene que entender que esta invención no está limitada a los componentes, artículos, procedimientos y/o condiciones, específicos, descritos, ya que éstos pueden variar, por supuesto. También se tiene que entender que la terminología usada en la presente memoria es para el fin de describir realizaciones particulares sólo y no está destinada a ser limitante.

- 25 Los intervalos se pueden expresar en la presente memoria como desde "aproximadamente" un valor particular y/o a "aproximadamente" otro valor particular. Cuando se expresa dicho intervalo, otra realización incluye desde un valor particular y/o al otro valor particular. De manera similar, cuando se expresan valores como aproximaciones, por uso del antecedente "aproximadamente", se entenderá que el valor particular forma otra realización.

- 30 Como se usa en la presente memoria, el término "agua salada" se refiere a disoluciones acuosas que contienen ácidos, bases y/o preferiblemente sales. Preferiblemente, el agua salada contiene iones que, por ejemplo, pueden ser H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y/o Al^{3+} . Un método para determinar si una disolución acuosa es agua salada es por una medición de la conductividad. La conductividad es una medida del nivel de concentración de iones de una disolución. Cuanto más se disocian las sales, ácidos o bases, mayor es la conductividad de la disolución. En agua o agua residual es principalmente una cuestión de los iones de sales disueltas y por consiguiente la conductividad es un índice de la carga de sal en el agua residual. La medición de la conductividad se expresaba en general en S/cm (o mS/cm) que es el producto de la conductancia de la disolución de ensayo y el factor geométrico de la celda medida. Para los fines de esta invención, el agua salada se define como agua con una conductividad mayor que 15 mS/cm, preferiblemente mayor que 20 mS/cm, y más preferiblemente mayor que 25 mS/cm. La conductividad se puede medir usando una variedad de instrumentos de ensayo comercialmente disponibles tales como el medidor portátil Waterproof PC 300 fabricado por Eutech Instruments/Oakton Instruments.

- 45 En la realización preferida, una composición que contiene (i) un copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado, insoluble en agua; (ii) una arcilla de esmectita; (iii) un elastómero, por ej., caucho de butilo; (iv) un agente plastificante, por ej., polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o polioisopropeno y (v) un floculante catiónico, se forma o se extruye como una forma material de cordón, varilla o lámina o como una capa entre una capa de barrera de lámina o película de barrera al agua, por ej., una capa de material laminar polimérico o membrana polimérica y una capa de tela de material laminar geotextil de tejido o no tejido. La capa de material laminar polimérico se dispondría en contacto con agua salada y el copolímero se dispone adyacente a la capa de material laminar polimérico entre la membrana y las capas de tela para realizar la función de una capa de seguridad para evitar el flujo de agua salada por el artículo si la capa de material laminar polimérico es defectuosa o se produce una grieta o agujero durante la instalación o durante su uso. Alternativamente, se puede incorporar el copolímero a los intersticios de la capa de tela geotextil para crear una capa de material compuesto de tela/copolímero que sirva como la capa de seguridad unida a la capa de membrana para evitar el flujo de agua salada por el artículo si la capa de material laminar polimérico es defectuosa o se produce una grieta o agujero durante la instalación o durante su uso.

Se ha encontrado que los copolímeros de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado, por ej., STOCKOSORB y/o STOCKOSORB S™ y/o STOCKOSORB F™ y/o copolímero de acrilamida-acrilato de potasio-ácido acrílico, reticulado (CAS# 31212-13-2), presentan un hinchamiento libre sustancial cuando se ponen en contacto por disoluciones de alta conductividad, como se describe en la solicitud previa de este cesionario, Solicitud de Patente de EE.UU. N° 11/942.638 presentada el 19 de noviembre de 2.007. Los ejemplos de disoluciones acuosas de alta conductividad ensayadas son NaCl al 1% (conductividad de 18 mS/cm) y agua salada sintética (sal marina al 4,5%; conductividad de 53,2 mS/cm). Los copolímeros de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado proporcionan hinchamientos libres sustanciales cuando se ponen en contacto con disoluciones acuosas contaminadas con cualquiera, o una combinación de, Ca²⁺, Al³⁺ y otros cationes multivalentes junto con aniones que son comunes en agua salada y otras aguas residuales. Para conseguir la ventaja completa de las composiciones, artículos y métodos descritos en la presente memoria, los copolímeros de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado usados en las composiciones y artículos geocompuestos descritos en la presente memoria deberían tener un hinchamiento libre en agua salada al 4,5% en peso de al menos 35 ml por 2 gramos de copolímero, preferiblemente al menos aproximadamente 40 ml/2 gramos, más preferiblemente al menos aproximadamente 50 ml/2 gramos. Los hinchamientos libres se determinan rociando 2 gramos de copolímero en polvo en un tubo graduado de 100 ml y cargando el tubo a 100 ml con agua salada al 4,5% en peso. El volumen de copolímero que se sedimenta en el fondo del tubo graduado se mide después y es el hinchamiento libre.

Los copolímeros descritos en la presente memoria son altamente reticulados, es decir, presentan una densidad de reticulación menor que aproximadamente 20%, preferiblemente menor que aproximadamente 10% y lo más preferiblemente aproximadamente 0,01% a aproximadamente 7%. El agente de reticulación lo más preferiblemente se usa en una cantidad menor que aproximadamente 7% en peso y típicamente aproximadamente 0,1% en peso, basado en el peso total de monómeros. Los ejemplos de monómeros de polivinilo de reticulación incluyen, pero no se limitan a, compuestos con funciones vinil éter o acrilamido, metacrílicos, acrílicos, di, tri u otras multifunciones que son conocidos en la técnica para reticular polímeros de acrilato. Por otra parte, los copolímeros descritos en la presente memoria son preferiblemente insolubles en agua.

- Los tamaños de partícula típicos para las partículas de copolímero reticulado pueden ser de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 4.000 micrómetros. Los tamaños de partícula preferidos son menores que 200 micrómetros. Los tamaños de los copolímeros adecuados incluyen:
- Stockosorb F: 0-200 micrómetros
- Stockosorb S: 200-800 micrómetros
- Stockosorb M: 800-2.000 micrómetros
- Stockosorb C: 2.000-4.000 micrómetros
- Stockosorb 400 RD: 100-800 micrómetros

Los mejores resultados para conseguir excelentes hinchamientos libres en agua salada se consiguen en el caso de que la acrilamida forme 5% a 95% en moles del copolímero, preferiblemente 15% a 85% en moles, más preferiblemente 55% en moles a 75% en moles, e incluso más preferiblemente 60% en moles a 70% en moles; el acrilato de sodio y/o potasio (preferible formas del ácido acrílico parcialmente neutralizado) es 1% en moles a 50% en moles del copolímero, preferiblemente 5% en moles a 25% en moles del copolímero y el ácido acrílico forma 0,1% en moles a 50% en moles del copolímero, preferiblemente 1% en moles a 10% en moles del copolímero. Un experto en la materia reconocería un equilibrio entre las formas de acrilato y ácido acrílico de las unidades en el copolímero y un equilibrio entre cualquier agente usado para desplazar el equilibrio y las unidades de acrilato y ácido acrílico. De ese modo, la mejor descripción de la cadena polimérica depende del porcentaje en moles de acrilamida, que no cambiará dependiendo de la concentración de ácidos o bases en las disoluciones del polímero. Se prevén otras composiciones del material que proporcionan un hinchamiento libre mayor que aproximadamente 35 ml/ 2 gramos de material en agua salada al 4,5% en agua para esta invención. Pueden estar presentes otros monómeros en el copolímero incluyendo ésteres y ácidos acrílicos y metacrílicos y acrilamida y metacrilamidas sustituidas siempre que los otros monómeros no desvirtúen la capacidad del copolímero para absorber agua de alta conductividad.

Según la presente invención, las composiciones descritas en la presente memoria pueden presentar una consistencia deseada que oscile desde un líquido espeso a un sólido similar a la masilla y pegajoso, relativamente rígido, y que tenga una capacidad nueva e inesperada para hincharse en agua salada.

De acuerdo con otra realización importante de la presente invención, se puede aplicar una capa de material laminar superior y adherida a las composiciones descritas en la presente memoria para formar artículos laminados de fabricación. La capa de material laminar superior puede ser impermeable al agua para proporcionar dos capas de impermeabilización. La capa de material laminar superior en condiciones ideales e instalación apropiada por sí misma evitará que penetre agua u otros líquidos en el material laminar. Con frecuencia, sin embargo, se ha encontrado que la instalación imperfecta, en particular en uniones, permite que penetre agua u otro líquido en una

capa impermeable al agua destinada a impermeabilización. Adicionalmente, a veces se producen grietas o fisuras en un material laminar "impermeable al agua" que permite la penetración de agua.

Se ha encontrado, bastante inesperadamente, que las composiciones de bentonita de la presente invención se expandirán a un volumen inesperado en contacto con agua salada mientras se mantiene la integridad estructural para rellenar de manera permanente grietas, fisuras o huecos dejados de la instalación inapropiada, actuando de ese modo como un valor de seguridad inesperadamente efectivo para asegurar que el material laminar se autocura para evitar esencialmente toda penetración de líquido en una estructura de arcilla o material de construcción allí expuesto.

Las composiciones hinchables en agua salada descritas en la presente memoria son eficaces en particular cuando se aplican a materiales de construcción, tales como madera, hormigón, roca, puesto que la composición es pegajosa y se adhiere fácilmente a estructuras estables, sólidas.

La capa de material laminar superior impermeable al agua, opcional, puede ser cualquier material laminar impermeable al agua, flexible, tal como poli(cloruro de vinilo), una poliolefina, tal como polietileno o polipropileno. En general, el espesor del material laminar impermeable al agua es del orden de 3 mm a 50 mm. Mientras una capa de papel o tela adherente no es esencial para los materiales laminares descritos en la presente memoria, el uno o el otro permite que el material laminado se enrolle sobre sí mismo y se desenrolle y se aplique fácilmente.

Las telas geotécnicas son sustituidas por el papel adherente cuando el material laminar se aplica sobre una superficie de arcilla para facilidad de aplicación. La tela se deja en su lugar sobre la superficie interior de la lámina de composición cuando se aplica el material laminar sobre una superficie de arcilla de manera que las láminas de material laminar se pueden desplazar en posiciones adyacentes apropiadas para proporcionar un sellado eficaz entre láminas de material laminado. Se puede usar cualquier tela adecuada para este fin, en particular puesto que las telas no presentan un fin de impermeabilidad al agua distinto de conseguir la instalación apropiada. Las telas adecuadas incluyen telas permeables y no permeables, de tejido y de no tejido hechas de polipropileno, poliésteres, nailon, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de polipropileno-poliamida. Las telas geotécnicas son preferidas por su resistencia bacteriológica y química. El espesor de la tela no es importante y dichas telas generalmente están disponibles en espesores de 3 mm a 30 mm.

Para conseguir la ventaja completa de las composiciones y artículos descritos en la presente memoria, la composición incluye un plastificante primario y agente de pegajosidad tal como polidieno, polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno en una cantidad de 0,5% en peso a 25% en peso, preferiblemente 5% a 20% en peso de la composición. Los agentes de pegajosidad adicionales (secundarios) compatibles con el polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno pueden estar incluidos para pegajosidad adicional siempre que se incluya el plastificante secundario en una cantidad de al menos 4% en peso, preferiblemente 5% a 20% en peso de la composición. Los agentes de pegajosidad compatibles adicionales pueden incluir, por ejemplo, resinas hidrocarbonadas de petróleo alifáticas, tales como politerpenos, resinas hidrogenadas y olefinas mixtas. Las composiciones descritas en la presente memoria también pueden incluir un agente plastificante secundario tal como uno o más plastificantes de baja polaridad, tales como aceite de soja epoxidado, aceite de ricino soplado; un monoéster alquílico, tal como oleato de butilo; un éster de éter parcial de cadena larga, tal como oleato de butil cellosolve, diésteres alquílicos de cadena larga, tales como adipato de dioctilo y/o ftalato de dioctilo y un plastificante derivado del petróleo tal como un aceite aromático-nafténico, un aceite nafténico-aromático, un aceite nafténico-parafínico y/o un aceite parafínico. En general, los agentes de pegajosidad aromáticos no son adecuados sin el plastificante primario puesto que se escurrirán a la superficie de la composición y se separarán de ese modo reduciendo la manejabilidad y la consistencia de la composición. Se pueden añadir otros aditivos tales como agentes espesantes, cargas, fluidizantes, agentes de pegajosidad, en una cantidad total hasta 20% en peso de la composición para impartir cualquier característica física deseada a la composición. Sin embargo, se ha encontrado que la adición de una carga silícica, por ej., ácido silícico o silicato de calcio, disminuye sustancialmente la aptitud para ser hinchadas en agua las composiciones de la presente invención. De acuerdo con esto, no se debería añadir carga esencialmente a la composición. La carga silícica añadida en una cantidad de sólo el 1% en peso reduce la aptitud para hincharse en agua las composiciones por aproximadamente 10% y 5% en peso de carga silícica añadida reduce la aptitud para hincharse en agua por aproximadamente 20%. Para conseguir la ventaja total de la presente invención, la carga silícica, si la hay, debería ser el 1% en peso o menos.

Se pueden añadir fluidizantes tales como destilados del petróleo o disolventes evaporativos tales como alcoholes minerales a la composición de la presente invención para ayudar al mezclado, pero se prefiere combinar los componentes de la composición sin tales disolventes. En cualquier caso, el polidieno, por ej., polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno debería estar presente en la composición final, después de evaporación de cualquier disolvente que se pueda volatilizar en condiciones ambientales, en una cantidad de al menos 0,5% en peso.

De acuerdo con una característica importante de las composiciones y artículos descritos en la presente memoria, no son necesarios aditivos para proteger las composiciones de la presente invención puesto que los plastificantes tales como polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno ("poliolefinas") humedecerán completamente la mezcla arcilla de esmectita /PSA, por ej., bentonita, en cantidades hasta 90% en peso de mezcla

de bentonita/PSA sin inhibir las características de hinchamiento de la bentonita. Bastante inesperadamente, el componente de polibuteno, polipropeno, polibutadieno, poliisobuteno y/o poliisopropeno aumenta la capacidad de que se hinche la arcilla de esmectita mientras que proporciona suficiente pegajosidad de manera que la composición pueda adherirse fácilmente a, sustancialmente, cualquier superficie durante periodos de tiempo prolongados.

5 La arcilla preferida utilizada en las composiciones y artículos descritos en la presente memoria puede ser una montmorillonita de sodio o montmorillonita de calcio. Según una realización importante de la presente invención, la arcilla de esmectita es bentonita. Una bentonita preferida es la bentonita de calcio que es básicamente una arcilla de montmorillonita no hinchable en agua del tipo encontrado generalmente en la región Black Hills de Dakota del Sur y Wyoming. Esta arcilla tiene calcio como un ión de intercambio predominante. Sin embargo, la esmectita, por ej., la
10 arcilla de bentonita utilizada según esta realización de la presente invención también puede contener otros cationes tales como sodio, potasio, magnesio y/o hierro. Hay casos en los que una montmorillonita predominante en iones calcio puede convertirse en una variedad sódica por un procedimiento conocido denominado "peptización". La arcilla utilizada en esta invención puede ser una o más bentonitas peptizadas. La arcilla coloidal también puede ser cualquier miembro del grupo de esmectitas dioctahédricas o trioctahédricas o mezclas de las mismas. Los ejemplos
15 son Beidellita, Nontronita, Hectorita y Saponita. La arcilla, es decir, bentonita, en general está finamente dividida como se conoce para uso en paneles de barrera al agua, preferiblemente el 70% de la arcilla pasa por un tamiz de malla 30, más preferiblemente el 70% de la arcilla pasa por un tamiz de malla 50, incluso más preferiblemente el 70% de la arcilla pasa por un tamiz de malla 100 y aún más preferiblemente el 60% o 70% de la arcilla pasa por un tamiz de malla 200 (ASTM D 422).

20 Los polibutenos o poliisobutenos (de ahora en adelante "polibutenos") usados según los principios de la presente invención, comprenden en general $(C_4H_8)_n$ donde n oscila de 6 a 45, de cadena lineal o ramificada, con pesos moleculares promedio en el intervalo de 300 a 2.500. Los polibutenos útiles comercialmente disponibles son predominantemente de monoolefinas de mayor peso molecular y pueden incluir el 100% del polibuteno o incluir hasta el 10% de isoparafinas. Los polibutenos son líquidos permanentemente fluidos, químicamente estables, y su
25 pegajosidad aumenta con el peso molecular aumentado. Las viscosidades de los polibutenos oscilan desde una consistencia de un aceite ligero a un fluido altamente viscoso con un intervalo de viscosidad de 0,025 a 4 Pa (25 a 4.000 centipoises). Los polibutenos de menor viscosidad pueden combinarse con una arcilla hinchable en agua para proporcionar una composición con una consistencia espesa que es muy pegajosa y difícil de manipular dependiendo de la cantidad de bentonita incluida en la composición de la presente invención.

30 Los polipropenos o poliisopropenos (de ahora en adelante "polipropenos") útiles según los principios de la presente invención comprenden en general $(C_3H_6)_m$ donde m oscila de 7 a 60, de cadena lineal o ramificada, con pesos moleculares en el intervalo de 300 a 2.500. Los polipropenos comercialmente disponibles útiles de acuerdo con la presente invención son en general amorfos en carácter y pueden estar combinados con hasta el 10% en peso de un disolvente de tratamiento adecuado, tal como ligroína, aunque los polipropenos pueden mezclarse con la bentonita
35 fácilmente a temperaturas elevadas, es decir, 200°C, sin un disolvente.

Los polidienos útiles según la realización preferida de la presente invención comprenden en general $(C_5H_8)_x$ o $(C_4H_6)_y$ en los que x e y es 100 a 1.100 o combinaciones formadas de polímeros de ambos monómeros donde el total de ambos monómeros x e y oscila de 150 a 1.100. Los ejemplos de estos materiales incluyen polibutadieno y poliisopreno, referidos comúnmente como cauchos líquidos. Los cauchos líquidos también pueden comprender
40 copolímeros con otros monómeros tales como estireno.

Para conseguir el mayor hinchamiento de las composiciones de la realización preferida, debería estar presente el polipropeno, polidieno o polibuteno o mixturas en la composición en una cantidad de 8% en peso a 30% en peso de la composición hinchable total.

45 Las composiciones hinchables en agua salada descritas en la presente memoria presentan un coagulante catiónico o floculante catiónico incluido en una cantidad de 5% a 30% en peso de la composición hinchable. Los floculantes/coagulantes poliméricos, catiónicos, adecuados, incluyen polyquaternium-1 (CAS#: 68518-54-7); polyquaternium-2 (CAS#: 63451-27-1); polyquaternium-4 (copolímero de hidroxietilcelulosa y cloruro de dialil dimetilamonio); polyquaternium-5 (CAS#: 26006-22-4); polyquaternium-6 (cloruro de polialil dimetilamonio; cloruro de polidimetil dialilamonio; Magnafloc 370 (CAS#: 26062-79-3); polyquaternium-7 (CAS#: 26590-05-6); polyquaternium-8 (poli(metacrilato de (metil, estearil) dimetilaminoetilo), polyquaternium-9 (bromuro de poli(metacrilato de dimetilaminoetilo)); polyquaternium-10 (CAS#: 53568-66-4, 55353-19-0, 54351-50-7, 81859-24-7; 68610-92-4, 81859-24-7); polyquaternium-11 (polivinil-N-etil-metilpirrolidonio); copolímero de sulfato de poli(etilmetacrilato de etil dimetilamonio)), polyquaternium-12 (CAS#: 68877-50-9); polyquaternium-13 (CAS#: 68877-47-4); polyquaternium-14 (CAS#: 27103-90-8); polyquaternium-15 (CAS#: 35429-19-7); polyquaternium-16 (sal de amonio cuaternario de cloruro de metil-vinilimidazolio y vinilpirrolidona) (CAS#: 95144-24-4); polyquaternium-17 (polímero de ácido adípico-dimetilaminopropilamina (CAS#: 90624-75-2); polyquaternium-18 (polímero de ácido azelaico, dimetilaminopropilamina, dicloroetil éter, CAS#: 113784-58-0); polyquaternium-19 (alcohol polivinílico, polímero de 2,3-epoxipropilamina (CAS#: 110736-85-1); polyquaternium-20 (polivinil octadecil éter, polímero de 2,3-epoxipropilamina (CAS#: 110736-86-2); polyquaternium-22 (CAS#: 53694-17-0); polyquaternium-24 (hidroxietilcelulosa, polímero de epóxido de lauril dimetilamonio); polyquaternium-27 (copolímero de polyquaternium-2 y polyquaternium-17, CAS#: 131954-48-4); polyquaternium-28 (copolímero de vinilpirrolidona,

dimetilaminopropilmetacrilamida, CAS#: 131954-48-8), polyquaternium-29 (quitosán, CAS#: 9012-76-4); polímero de óxido de propileno reaccionado con epíclorohidrina); polyquaternium-30 (copolímero de metacrilato de metilo, acrilato de metil(dimetilacetilamonioetilo), (CAS#: 147398-77-4); polyquaternium-33 (CAS#: 69418-26-4); cloruro de poli(etileno(dialquil)amonio) polimetacrilamido-propiltrimonio (CAS#: 68039-13-4) y poli(2-acrililoxiethyl)trimetilamonio).

Los floculantes catiónicos inorgánicos tales como sales de aluminio también se pueden usar como el coagulante catiónico o floculante catiónico. Los floculantes a base de sales de aluminio ejemplares incluyen: sulfato de aluminio, aluminato de sodio, aluminato de magnesio, cloruro básico de aluminio (poli(cloruro de aluminio)).

Preferiblemente, el coagulante catiónico o floculante catiónico es poli(cloruro de dimetil dialilamonio) (polyDAD-MAC). El polyDADMAC se vende bajo una variedad de nombres comerciales, uno de los cuales es Magnafloc 370, disponible en CIBA. Se prefiere que la viscosidad intrínseca del polímero catiónico sea en general al menos 0,2, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3, lo más preferiblemente 0,8 a 2,4 dl/g. Expresado en términos de peso molecular, se prefiere que el peso molecular esté por debajo de 2 millones, más preferiblemente por debajo de 1,5 millones y lo más preferiblemente, por debajo de 1 millón, aunque generalmente debería estar por encima de 100.000 y preferiblemente por encima de 500.000.

Los coagulantes catiónicos o floculantes catiónicos, presentan preferiblemente un contenido en cationes de al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 3% en peso, aún más preferiblemente al menos 5% en peso, e incluso más preferiblemente al menos 7% en peso. El contenido en cationes es una medida del peso atómico total de los átomos que soportan carga catiónica en/sobre la cadena polimérica dividido por el peso molecular del polímero, 100 veces, expresado como un porcentaje en peso. A modo de ejemplo descriptivo, todos los cationes nitrógeno en el polímero poly(DADMAC) son iones amonio cuaternario, según lo cual el contenido en cationes (aquí, el contenido en cationes nitrógeno) puede determinarse por análisis elemental de una muestra del poly(DADMAC) o por el peso molecular promedio ponderal del polímero. El análisis elemental proporcionaría en porcentaje en peso de átomos de nitrógeno en una muestra de polímero, que es el contenido en cationes. El polyDADMAC presenta un contenido en cationes de aproximadamente 8,7% en peso.

Según otra característica importante de la presente invención, se ha encontrado que la adición de un elastómero (resina elastomérica) en una cantidad de 1% en peso a 20% en peso basado en el peso total de la composición hinchable aumentará sustancialmente la manejabilidad de la composición sin reducir la capacidad de sellado del material. Para conseguir la ventaja total de esta realización de la presente invención, el elastómero se incluye en una cantidad de 3% en peso a 15% en peso y se incluye preferiblemente en una cantidad de 3% en peso a 10% en peso basado en el peso total de la composición. Sorprendentemente, se ha encontrado que la trituración o corte, es decir, en un mezclador sigma, de una composición que contiene una arcilla hinchable en agua, tal como bentonita, polipropeno y/o polidieno y/o polibuteno y un elastómero, realmente aumenta la capacidad de la composición para hincharse y mantener una buena cohesión.

Esencialmente puede usarse cualquier elastómero que tenga una elongación al menos 100% y, según una característica importante de la presente invención con elongación al menos 500%, en la composición de bentonita de la presente invención para mejorar sustancialmente la manejabilidad, cohesividad e integridad estructural de la composición y artículos fabricados. Se ha encontrado que los elastómeros parcialmente reticulados son lo más adecuado en la mejora de la consistencia, la manejabilidad y la integridad estructural de los artículos que requieren dichas propiedades, pero los elastómeros que no son reticulados también son útiles, en particular aquellos polímeros que son capaces de ser ligeramente reticulados cuando se someten al calor generado dentro del mezclador, es decir, el mezclador sigma, durante la trituración y mezcla con los otros componentes de la composición. Los elastómeros no reticulados, útiles, pueden incluir (todos por sus siglas en inglés) copolímeros de bloque de estireno (S-TPE), copolímero de bloque de poliéster (COPE), poliuretanos (TPE), amidas de bloque de poliéster (PEBA) y tecnologías más modernas tales como copolímeros a base de etileno o propileno conocidos como elastómeros de poliolefina (POE) y elastómeros de poliolefina (POP). Los elastómeros completamente reticulados en general no son adecuados para la incorporación a las composiciones de la presente invención puesto que su capacidad de elongación es insuficiente para permitir la expansión completa de la bentonita durante la hidratación. Sin embargo, cualquier elastómero que tenga una elongación al menos 100% es adecuado y está incluido dentro del alcance de la presente invención.

Para conseguir la ventaja completa de las composiciones y artículos descritos en la presente memoria, los elastómeros deberían presentar una elongación de al menos 500% para permitir el nuevo e inesperado hinchamiento de la bentonita descubierto según los principios de la realización de la invención dirigida a poner en contacto íntimamente bentonita con polipropeno, polidieno y/o polibuteno. Los elastómeros adecuados adicionales para incorporación a la composición incluyen resinas elastoméricas seleccionadas del grupo que consiste en, pero no se limita a, copolímeros de etileno-propileno; copolímeros de etileno-buteno; copolímeros de etileno-hexeno; copolímeros de etileno-octeno; copolímeros de etileno-co-acetato de vinilo; un terpolímero de etileno, propileno y un dieno no conjugado (EPDM); un copolímero de etileno y acetato de vinilo; un copolímero de etileno y metacrilato; uretano termoplástico; vulcanizado termoplástico; poliésteres termoplásticos; un copolímero de estireno-butadieno; polietileno clorado; polietileno clorosulfonado; caucho de nitrilo (NBR); cauchos sintéticos y naturales, caucho de butilo halogenado y cauchos de butilo parcialmente reticulados con divinilbenceno añadido para formar un

terpolímero para el fin de impartir un grado de "curado". Se puede granular el elastómero previamente a la trituration con la bentonita y polipropenos y/o polibutenos para disminuir el tiempo de mezcla aunque no sea necesaria la granulacion. La trituration y el flujo homogéneo del elastómero por toda la composicion de bentonita se pueden conseguir con el elastómero en cualquier conformacion deseada, es decir, forma de gránulo, por ejemplo, en un mezclador sigma.

Según otra importante característica de las composiciones y artículos descritos en la presente memoria, las composiciones de bentonita descritas en la presente memoria pueden incluir aditivos capaces de formar una capa exterior sobre la composicion, tal como un copolímero de viniltolueno con un aceite secante vegetal. Las composiciones que contienen capas exteriores son útiles dondequiera que la composicion no requiera pegajosidad para asegurar la composicion a su posicion deseada. Si se desea pegajosidad, se puede aplicar sobre la capa exterior un recubrimiento superficial de cualquier agente de pegajosidad adecuado.

Para conseguir la ventaja completa de las composiciones, artículos y métodos descritos en la presente memoria, la composicion debería ser flexible, por ejemplo, cuando esté en forma de cordón, debería poder ser enrollada sobre sí misma para desenrollado conveniente en su posicion, por ejemplo, entre dos secciones de hormigón adyacentes y para envoltura alrededor de conductos; la composicion debería tener un hinchamiento en porcentaje en agua de alta salinidad (4,5% en peso de sal marina) de al menos 100% (al menos 100% de ganancia de peso¹) y la composicion debería ser impermeable al agua para agua de alta salinidad, esto es el agua de alta salinidad debería penetrar en la composicion a una velocidad de 1×10^{-7} cm/s o menos, preferiblemente a una velocidad de 5×10^{-9} cm/s o menos cuando se mide por ASTM D 5887.¹

$$\frac{\text{peso hidratado} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \times 100 = \geq 100\%$$

Además, para conseguir la ventaja completa, la relacion molar de copolímero acrílico/polímero catiónico insoluble en agua, aniónico, debería estar en el intervalo de (0,25 a 4)/1, preferiblemente (0,5 a 2)/1, más preferiblemente (2 a 3)/2, lo más preferiblemente 3/2. El polímero catiónico parece que interactúa de manera iónica con sitios de carga negativa sobre la arcilla de esmectita y, de ese modo, mantiene la composicion en una forma cohesiva y en posicion apropiada, donde se dispone inicialmente, durante el hinchamiento. Sin embargo, inesperadamente, estas interacciones se mantienen en presencia de los altos contenidos en electrolito de agua salada de alta salinidad.

Si se desea una composicion menos viscosa, por ej., una consistencia de pasta, para penetrar en huecos y grietas más pequeños, la composicion puede incluir polibuteno, polidieno, polipropeno, u otros aceites, adicionales, por ej., en cantidades de 18% en peso a 35% en peso, basado en el peso total de la composicion, al tiempo que se mantiene la arcilla a 40% en peso a 45% en peso, copolímero a 9% en peso a 15% en peso y el floculante catiónico a 14% en peso a 20% en peso de la composicion.

Las cantidades y relaciones adecuadas de componentes consiguen cohesividad; alto hinchamiento y evitan la disgregacion durante y después del hinchamiento. Por ejemplo:

Intervalos de composicion extruida preferidos				
Componente	Nombre	Unidades	Bajo	Alto
arcilla esmectita	Arcilla	%	40	49
copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado	Stockosorb F	%	9	21
floculante catiónico	Magnafloc 370	%	14	27
elastómero	caucho de butilo	%	5	9
polibuteno/polipropeno	poliisobutileno	%	11	17

Ejemplos y Resultados										
#	Arcilla Bentonita de calcio	Stockosorb F	Magnafloc 370	Caucho de butilo	Poliisobutileno	Hinchamiento agua salada 168 h	Integridad agua salada	Hinchamiento agua ID 168 h	Integridad ID	
	%	%	%	%	%	% Capacidad	Valoración (4= el mejor)	% Capacidad en agua	Valoración (4= el mejor)	
1	40	10,1	26,6	6,5	16,8	213	4	172	4	4
2	40	13,4	26,6	8,8	11,2	638	1	161	4	4
3	40	13,4	26,6	8,8	11,2	503	1	133	4	4
4	40	14,4	26,6	5	14	570	2	180	4	4
5	40	16,2	22	5	16,8	413	3	149	4	4
6	40	20,8	13,6	8,8	16,8	352	3,5	626	3,5	3,5
7	40	20,8	13,6	8,8	16,8	568	1,5	508	4	4
8	40	20,8	23	5	11,2	951	1	---	---	---
9	43,8	20,8	13,6	5	16,8	1015	1	---	---	---
10	44,3	8,6	21,5	8,8	16,8	147	4	140	4	4
11	44,3	14,7	20,1	6,9	14	528	2,5	159	4	4
12	44,3	14,7	20,1	6,9	14	484	2,5	149	4	4
13	44,3	16,5	13,6	8,8	16,8	437	4	421	3,5	3,5
14	44,3	20,8	18,7	5	11,2	981	1	---	---	---
15	45,6	20,8	13,6	8,8	11,2	521	4	705	3,5	3,5
16	48,6	8,6	21	5	16,8	372	3,5	139	4	4
17	48,6	8,6	22,8	8,8	11,2	292	4	124	4	4
18	48,6	8,6	26,6	5	11,2	566	1	388	1	1
19	48,6	12,2	13,6	8,8	16,8	354	4	198	4	4
20	48,6	14,7	20,5	5	11,2	654	1	281	2	2
21	48,6	20,8	13,6	5	12	1022	1	990	1	1

Se midió la integridad mediante un ensayo de cohesión. Se permitió que aproximadamente 80 gramos de una composición hinchable en agua salada se hidratara hasta que se consiguió la extensión de hinchamiento de equilibrio, que normalmente tenía lugar después de una a dos semanas de tiempo de hidratación. Se dejó que la muestra hinchada cayera desde una altura de 40,6 cm (16 pulgadas) sobre un con un tamiz con una abertura de 9,5 milímetros y un diámetro de malla de hilo de 0,34 milímetros. Se determinó la cohesión en porcentaje de la muestra dividiendo la masa de la muestra atrapada por la rejilla por la masa de la muestra previamente a la caída y multiplicando por 100. A las muestras en las que se retuvo el 75 a 100% de la masa sobre la rejilla se les dio una valoración de 4. A las muestras en las que se retuvo el 50 a 74% de la masa sobre la rejilla se les dio una valoración de 3. A las muestras en las que se retuvo el 25 a 49% de la masa se les dio una valoración de 2. A las muestras que retuvo menos del 25% de la masa en la rejilla se les dio una valoración de 1.

Un plastificante para el elastómero es un aditivo opcional para la composición descrita en la presente memoria. El plastificante mejora la aptitud para ser trabajado el elastómero, extiende el elastómero, permite que el elastómero se vuelva a colocar por sí mismo con expansión de la arcilla hinchable en agua cuando se humedece la arcilla y se humedece la superficie de la arcilla lo suficiente para permitir que el elastómero acepte cantidades sustanciales de arcilla (hasta aproximadamente 90% en peso) y para proporcionar una distribución de arcilla homogénea por todo el elastómero.

Se ha encontrado que un elastómero con una elongación de al menos 100% permitirá que la arcilla se expanda sustancialmente siempre que el elastómero incluya al menos un plastificante en una cantidad de al menos 8% en peso basado en el peso total de la composición. El elastómero proporciona una integridad estructural excepcionalmente buena a la composición sin inhibir sustancialmente la aptitud para ser hinchada la arcilla. Los elastómeros deberían ser parcialmente reticulados, pero no completamente, e incluir, por ejemplo, caucho de butilo, estireno-butadieno, otros cauchos sintéticos y naturales, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno y propileno.

Otros plastificantes adecuados (agentes plastificantes secundarios) son los plastificantes de polaridad relativamente baja incluyendo aceites epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado; aceite de ricino soplado; monoésteres alquílicos tales como oleato de butilo; ésteres de éter parcial de cadena larga, tales como oleato de butil cellosolve; diésteres alquílicos de cadena larga, tales como adipato de dioctilo y ftalato de dioctilo y plastificantes derivados del petróleo tales como aceites aromáticos-nafténicos; aceites nafténico-aromáticos; aceites nafténico-parafínicos y aceite parafínico.

Para conseguir la ventaja completa de esta realización de las composiciones y artículos descritos en la presente memoria, el plastificante debería estar incluido en la composición en una cantidad de al menos 10% en peso de la composición para plastificar el elastómero y humedecer completamente la bentonita. Los plastificantes se incluyen en general en una cantidad de 15% en peso a 30% en peso.

Volviendo ahora al dibujo, e inicialmente a las FIGS. 1 y 5, se ilustra un aparato en forma esquemática para extruir las composiciones descritas en la presente memoria en formas de varilla y lámina. La composición 12 que comprende una mixtura íntima de una arcilla de esmectita; con polipropeno y/o polidieno y/o polibuteno; copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado y floculante catiónico, se mezcla cuidadosamente en una mezcla homogénea con un elastómero, tal como caucho de butilo, en mezclador 14 sigma para triturar completamente el elastómero para proporcionar una composición de arcilla homogénea a la extrusora 16. El taladro 18 de la extrusora 16 fuerza la composición de bentonita por una abertura 20 de la boquilla de cualquier forma deseada, por ejemplo la forma de varilla mostrada en la FIG. 2, para formar un cordón 22 rectangular. El cordón 22 se dirige a un transportador 24 capaz de ser conducido a una variedad de velocidades predeterminadas por el motor 26 del transportador. Variando la velocidad del transportador 24 respecto a la velocidad a la que sale el cordón 22 extruido de la abertura 20 de la boquilla, el cordón puede estirarse o comprimirse ligeramente para variar las dimensiones de la composición de arcilla extruida. El transportador 24 incluye una cinta 28 transportadora adecuada y un suministro continuo de papel 30 adherente dirigido por la cinta 28 transportadora para ponerse en contacto contra una superficie del cordón 22 que se extruye por la abertura 20 de la boquilla de la extrusora 16. El cordón 22 en el papel 30 adherente se enrolla alrededor de un rodillo 32 tractor a medida que se extruye el cordón sobre el papel adherente para proporcionar la composición en una forma de tipo cordón, enroscada.

De manera similar, como se muestra en la FIG. 5, la extrusora 16 puede incluir una abertura 34 de la boquilla alargada para proporcionar la composición en forma 22a de lámina, como se muestra en la FIG. 6 y se pueden cortar las láminas a una longitud en una estación de corte adecuada (no mostrado) o conformar en una bobina 35 de láminas como se muestra en la FIG. 5. Como se muestra en la FIG. 5, el transportador puede incluir un segundo suministro continuo de papel 36 adherente para emparedar la lámina de bentonita entre las láminas adherentes superior e inferior. El segundo suministro 36 de papel adherente es deseable en particular para composiciones que no incluyen un elastómero y composiciones con menos cohesividad e integridad estructural. En una realización, se aplica una película soluble en agua a una superficie principal, como se fabrica y se aplica según la Patente de EE.UU. de este cesionario N° 5.580.630.

Las FIGS. 3 y 4 muestran una porción del cordón 22 de la FIG. 2 que comprende una arcilla de esmectita, por ej.,

bentonita de sodio o calcio, polipropeno y/o polidieno y/o polibuteno, copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado, floculante catiónico y un elastómero antes y después de hidratación. El bloque 39 tridimensional relativamente rectangular de la FIG. 3, cuando se hidrata con agua salada, se reproduce por fuera junto con cada superficie dando como resultado un núcleo o bloque central con las dimensiones aproximadas como se muestra en la FIG. 3, rodeado por seis bloques 40 adicionales con aproximadamente las mismas dimensiones. Esta capacidad para las composiciones descritas en la presente memoria para mantener su capacidad para hincharse por fuera desde cada superficie es particularmente útil en el caso de que la composición incluya el material elastomérico. Un material elastomérico que tenga al menos 100% de elongación es capaz de estirarse para fluir con la arcilla de expansión y copolímero para formar estructuras de bentonita/copolímero hinchadas, individuales, circundantes, con una integridad estructural relativamente buena capaz de entrar en cualquier fisura u otro daño estructural para sellar una potencial ruta de escape de agua.

Se concluyó que las arcillas de esmectita deberían estar contenidas en las composiciones, preferiblemente en cantidades de 40% en peso a 50% en peso; el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado, preferiblemente en una cantidad de 10% en peso a 20% en peso; el floculante catiónico, preferiblemente en una cantidad de 5% a 30%, más preferiblemente 15% en peso a 30% en peso; el elastómero, preferiblemente en una cantidad de 5% en peso a 10% en peso y polibuteno (o poliisobutileno) y/o polipropeno (o poliisopropeno) y/o polidieno, preferiblemente en una cantidad de 8% en peso a 17% en peso; basado en el peso total de la composición extruible. Se debería observar que los contenidos en arcilla de 45-50% en peso y porcentajes mayores de floculante catiónico, por ej., 15-20% en peso, junto con porcentajes mayores de elastómero, aumenta la integridad de las composiciones extruidas. Se fomenta el hinchamiento aumentado a los porcentajes mayores de copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado, por ej., 15% en peso a 20% en peso, porcentajes menores de floculante catiónico, por ej., 5% en peso a 27% en peso, y porcentajes menores de arcilla de esmectita, por ejemplo, bentonita de calcio, por ej., 45% en peso a 50% en peso, basado en el peso total de la composición.

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición capaz de hincharse en agua salada que comprende:
 - (i) 5% en peso a 25% en peso de un copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado que contiene 5% en moles a 95% en moles de acrilamida;
 - 5 (ii) 30% en peso a 60% en peso de una arcilla de esmectita;
 - (iii) 3% en peso a 15% en peso de al menos una resina elastomérica;
 - (iv) 0,5% en peso a 25% en peso de al menos un agente plastificante primario para la resina elastomérica, en la que el agente plastificante primario es una poliolefina de cadena lineal o ramificada seleccionada del grupo que consiste en $(C_3H_6)_m$, en el que m es 7 a 60; $(C_4H_8)_n$, en el que n es 6 a 45; $(C_5H_8)_x$, en el que x es 100 a 1.100 y $(C_4H_6)_y$, en el que y es 100 a 1.100 y combinaciones de los mismos y
 - 10 (v) 5% en peso a 30% en peso de un floculante catiónico.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que el agente plastificante primario se selecciona del grupo que consiste en: polipropeno, polibuteno, poliisopropeno, polibutadieno, poliisobuteno, mixturas y copolímeros de los mismos.
- 15 3. La composición según la reivindicación 2, en la que en el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado contiene 15% en moles a 85% en moles de acrilamida.
4. La composición según la reivindicación 3, en la que el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado contiene 55% en moles a 75% en moles de acrilamida.
5. La composición según la reivindicación 4, en la que el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado contiene 60% en moles a 70% en moles de acrilamida.
- 20 6. La composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero comprende un copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado, insoluble en agua.
7. La composición según la reivindicación 1, en la que se incluye un agente plastificante secundario en la composición en una cantidad de 4% en peso a 20% en peso, seleccionándose dicho agente plastificante secundario de aceite de soja epoxidado; aceite de ricino soplado; adipato de dioctilo; oleato de butil cellosolve; ésteres de éter parcial (C_6-C_{30}) de cadena larga; diésteres alquílicos (C_6-C_{30}) de cadena larga y plastificantes procedentes del petróleo.
- 25 8. La composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado es copolímero de acrilamida-acrilato de potasio-ácido acrílico, reticulado (CAS #31212-13-2).
- 30 9. La composición según la reivindicación 1, en la que la arcilla tiene un tamaño de partícula tal que al menos el 60% de las partículas pasan por un tamiz de malla 200 (ASTM D 422).
10. La composición según la reivindicación 9, en la que al menos el 70% de las partículas pasa por un tamiz de malla 200.
- 35 11. La composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado presenta un tamaño de partícula tal que al menos el 90% de las partículas tiene un tamaño en el intervalo de 1 μm a 4.000 μm (1 micrómetro a 4.000 micrómetros).
12. La composición según la reivindicación 10, en la que el copolímero de acrilamida parcialmente reticulada/ácido acrílico parcialmente neutralizado presenta un tamaño de partícula en el intervalo de 1 μm a 200 μm (1 micrómetro a 200 micrómetros).
- 40 13. La composición según la reivindicación 1, en la que el elastómero comprende caucho de butilo.
14. La composición según la reivindicación 1, en la que la arcilla de esmectita comprende arcilla de bentonita de calcio.
- 45 15. Un método para impermeabilizar una superficie de contacto con una fuente de agua con una conductividad de al menos 15 mS/cm que comprende disponer la composición según la reivindicación 1, de manera que la composición se ponga en contacto con la fuente de agua.
16. Una estructura de hormigón sellada que comprende dos secciones de hormigón adyacentes que contiene la composición según la reivindicación 1 dispuesta en contacto con las dos secciones de hormigón para sellado frente a paso de agua salada en medio.

17. Un artículo de barrera de agua salada que comprende la composición según la reivindicación 1, adherida a una tela geotextil de tejido o de no tejido.

18. El artículo según la reivindicación 17, que incluye además una capa externa de una película o material laminar polimérico en contacto con la composición en un lado opuesto a la tela geotextil.

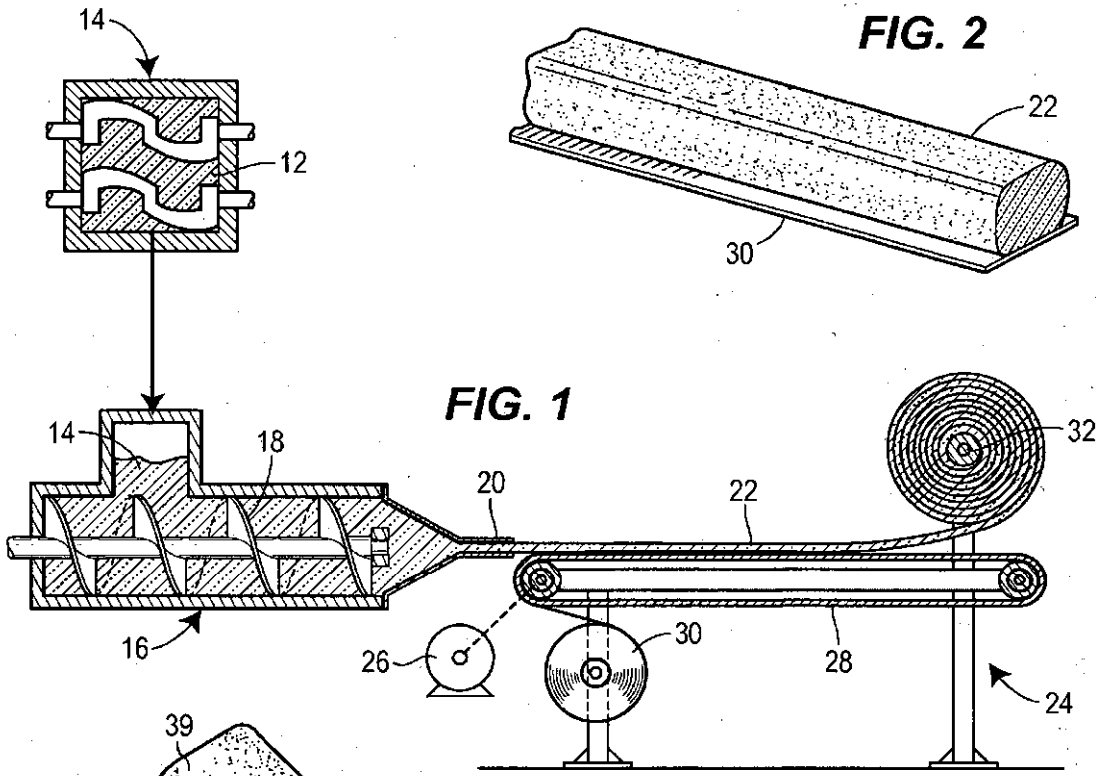


FIG. 2

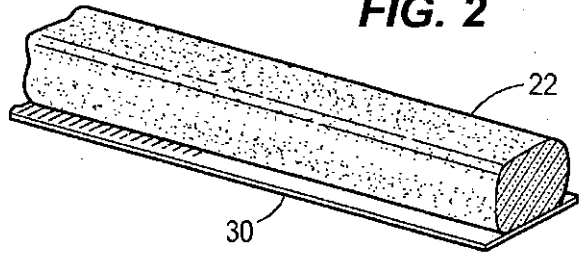


FIG. 3

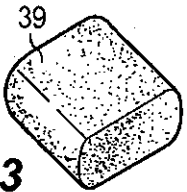


FIG. 4

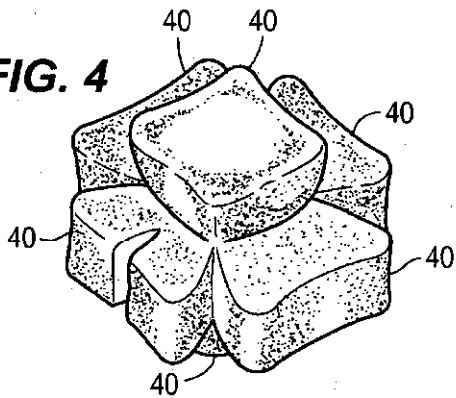


FIG. 6

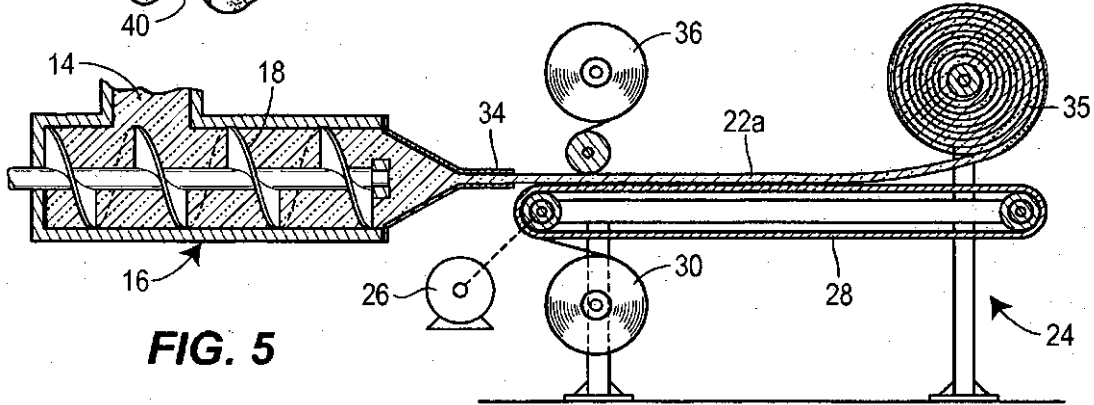
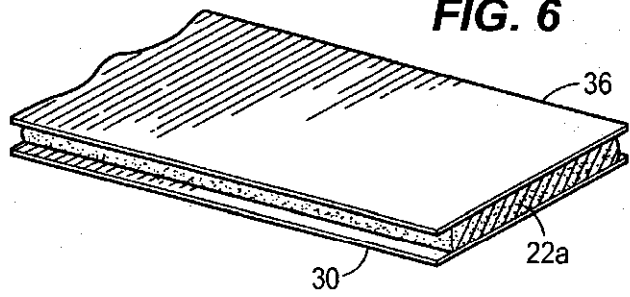


FIG. 5