

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 310**

51 Int. Cl.:

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2006 PCT/EP2006/061319**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2006 WO06108784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2006 E 06725555 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 1869136**

54 Título: **Polímeros hidrófilos de fase inversa y su uso en composiciones elastoméricas expansibles en agua**

30 Prioridad:

15.04.2005 EP 05102984

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

13.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BUTTERS, MARTIN PETER;
SKINNER, MALCOLM;
LOEHNER, BEATRIX y
BIGGIN, IAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 672 310 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

Polímeros hidrófilos de fase inversa y su uso en composiciones elastoméricas expansibles en agua

La presente invención se refiere a composiciones hinchables en agua.

Los sellos hinchables en agua que comprenden un componente elastomérico y un material absorbente de agua
 5 particulado que es una combinación de un polisacárido y un polímero superabsorbente de agua seleccionado de
 polímeros basados en metacrilato, acrilato, ácido polimetacrílico, ácido poliacrílico y sales de los mismos,
 poliacrilamida y así sucesivamente se conocen a partir de, por ejemplo, el documento US 6.358.580. Los polímeros
 superabsorbentes de agua tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5 a 800 micrómetros. En uno
 10 de los superabsorbentes adecuados solo 2,3 % en peso de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a 50
 micrómetros.

Los selladores para el aislamiento del agua usados para materiales impermeabilizantes en los distintos trabajos de
 ingeniería civil y construcción que comprenden una parte hinchable en agua y una parte no hinchable en agua se
 describen, por ejemplo, en el documento EP 588.286 A1: como parte no hinchable en agua se pueden elegir resinas
 15 de cloruro de vinilo, copolímeros de acetato de etilenvinilo, polietileno, polipropileno, EPDM y resinas de silicona, y
 como materiales hinchables en agua resinas de uretano, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico, poliacrilato de
 sodio y otros. En el caso de resina de cloruro de vinilo, parece ser preferible aplicar también un plastificante, como
 un ftalato tal como ftalato de dioctilo, ditrideciltalato o un trimelitato, piromelitato o un adipato o similar. En los
 ejemplos, solo se divulgan resinas de uretano hinchables en agua de fuentes y tamaños de partícula desconocidos.

El documento US 4.532.298 divulga composiciones de caucho hinchables en agua que comprenden un caucho de
 20 cloropreno, una resina muy absorbente de agua, un polímero de caucho y un agente vulcanizante basado en óxido
 metálico. Preferentemente, la resina muy hinchable se aplica en forma en polvo por pulverización para tener una
 distribución de tamaño de partícula tal como para pasar por un tamiz de abertura de malla de 20 mesh, que
 corresponde a 840 micrómetros. Se menciona que un polvo más grueso puede presentar irregularidad en la
 expansión cuando se hincha con agua o puede perder suavidad de la superficie.

El documento WO 97/34945 divulga gránulos secados por pulverización que tienen un tamaño de al menos 90 % en
 25 peso sobre 20 micrómetros y que están formados por partículas primarias, donde las partículas primarias tienen un
 tamaño de al menos 90 % en peso por debajo de 10 micrómetros y se constituyen de un polímero de monómero
 insaturado etilénicamente soluble en agua o mezcla de monómeros y 5 a 2000 ppm de agente de reticulación
 insaturado polietilénicamente, los gránulos se han formado por secado por pulverización de una emulsión de fase
 30 inversa de las partículas de polímeros primarios en el líquido no acuoso. En particular, se divulgan las partículas
 primarias, que presentan un tamaño de partícula primario del 90 % en peso en el intervalo de 0,5 a 3 micrómetros,
 que se obtienen por polimerización de la emulsión de fase inversa de una mezcla que comprende el 80 % en peso
 de dimetilaminoetilacrilato cuaternizado con metilcloruro y 20 % en peso de acrilamida en presencia de metilen-bis-
 acrilamida. Los gránulos se usan en composiciones de floculación o viscosificación, por ejemplo, en el campo del
 35 tratamiento de lodos de depuración o en el proceso de fabricación de papel. Las propiedades hinchables en agua no
 se divulgan, ni el uso para fabricar composiciones hinchables en agua.

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

El documento EP 0 179 937 A1 divulga una composición de tres componentes elastoméricos hinchable en agua que
 consiste esencialmente en una mezcla homogénea de un elastómero, una resina absorbente de agua y una resina
 soluble en agua, en la que la resina soluble en agua se selecciona del grupo de óxido de polietileno, una
 polivinilpirrolidona, una hidroxil etilcelulosa, una hidroxil propilcelulosa y una mezcla de los mismos. Una desventaja
 50 de esta solicitud de patente es que además del elastómero, se necesitan dos resinas adicionales para conseguir los
 efectos deseados. Otra desventaja es la pérdida de resina soluble en agua cuando el elastómero se hincha en
 contacto con el agua, porque las moléculas discretas disueltas se filtran fuera del elastómero en la fase de agua. En
 una etapa de rehidratación posterior el elastómero resulta en propiedades de hinchamiento inferiores. La resina
 absorbente de agua debería tener un diámetro de partícula inferior a 400 micrómetros, preferentemente inferior a
 55 100 micrómetros. Sin embargo, no se divulga el límite inferior del diámetro de partícula. Solo en el ejemplo 1 se
 menciona un producto reticulado de acrilato de polisodio, Aquakeep®4S, que exhibe un diámetro de partícula de 70

micrómetros. Se mencionan otras resinas absorbentes de agua, también, por ejemplo, en el ejemplo 3 (Sanwet IM-300) y en el ejemplo 9 (Sumikagel S-50), sin embargo, no se proporciona ningún diámetro de partícula. Además, aunque el documento EP 0 179 937 menciona en la página 5, línea 16, que la ventaja de un tamaño de partícula más fino es que se obtiene una composición más homogénea, y un producto hinchado obtenido a partir de ello se vuelve homogéneo, no se proporciona ninguna enseñanza sobre la relación entre el tamaño de partícula de la resina hinchable en agua y el rendimiento o retención del hinchamiento en el elastómero.

Un objetivo para la presente invención fue por lo tanto proporcionar composiciones hinchables en agua con una hinchabilidad mejorada y retención mejorada de las partículas de polímero hinchable en agua. Además, las dispersiones así como las micropartículas de polímero, por ejemplo, en forma en polvo, para la producción de dichas composiciones hinchables en agua son objetivos adicionales. Además, se debería proporcionar una micropartícula, una dispersión que contiene micropartículas y una composición hinchable en agua que contiene micropartículas, que no contengan una tercera resina polimérica.

Por lo tanto, la presente invención se dirige a una composición hinchable en agua que se puede obtener combinando un polímero termoplástico o elastomérico no hinchable en agua y un material hinchable en agua, que comprende

(a) de 5 a 70, preferentemente 10 a 60, lo más preferentemente de 15 a 50 % en peso de micropartículas poliméricas hidrófilas,

(b) de 30 a 95, preferentemente 40 a 90, lo más preferentemente de 50 a 85 % en peso de un polímero, termoplástico insoluble en agua, resina o material elastomérico,

en el que las micropartículas de polímeros hidrófilos tienen un diámetro medio volumétrico de partícula de no más de 2 micrómetros (como se determina por la técnica de difracción láser usando un Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel).

Las micropartículas de polímeros hidrófilos se pueden preparar de acuerdo con los métodos descritos a continuación, es decir, preferentemente se prepara una dispersión como se describe a continuación. Normalmente esta dispersión se usa para la preparación de la composición hinchable en agua de la invención o las micropartículas de polímeros hidrófilos se separan de la dispersión (como se describe más adelante) y se usan para preparar la composición hinchable en agua de la invención.

El diámetro medio del volumen de partícula se describe más adelante con más detalle.

El polímero termoplástico, resina o material elastomérico que se puede usar normalmente es uno que tiene propiedades elastoméricas o de tipo caucho o uno que logra propiedades elastoméricas usando un plastificante adecuado tal como acetato de covinilo-polietileno, resina de butiral de polivinilo, PVC (cloruro de polivinilo), poliestireno, poliacrílicos, poliamidas, cauchos tales como caucho natural, NBR (caucho nitrilo-butadieno), SBR (caucho estireno-butadieno), polibutenos, polibutadienos, poliisoprenos, poliisobutileno-isopreno, caucho fluorado, polietileno clorosulfonado, silicona, policloropreno, cauchos de butilo, EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno), EPR (caucho de etileno-propileno) y poliestireno-co-isobutileno y resinas tales como resinas alquídicas, resinas fenólicas, resinas aminoplásticas, resinas de poliuretano, cauchos de polisulfuro y resinas acrílicas. Preferentemente será uno donde una cantidad sustancial de fluido plastificante se usa comúnmente para hacer una composición elastomérica tal como PVC y NBR. Para dispersiones de fase inversa, los materiales más preferidos son PVC y NBR, en el caso de que se desee un producto sin vehículo, entonces se prefieren los elastómeros plastificados, así como no plastificados, preferentemente PVC y cauchos elastoméricos.

Las composiciones hinchables en agua de la invención se pueden preparar usando procesos convencionales. Por ejemplo, los componentes, incluido el polímero termoplástico insoluble en agua, resina o material elastomérico, el polímero hidrófilo, como dispersión o como polvo y aditivos opcionales, según se deseen, pueden ser premezclados usando una mezcladora de alta cizalladura tal como una mezcladora Banbury. La mezcla a alta cizalladura genera normalmente calor que suavizará el polímero termoplástico de base, resina o material elastomérico y promoverá la dispersión de polímero hidrófilo microparticulado por toda la mezcla. Las composiciones que implican polímeros termoplásticos tales como PVC se procesan adicionalmente preferentemente en una lámina o artículo conformado por extrusión, moldeo por inyección u otra técnica térmica. Los cauchos se pueden procesar de manera similar y se curan o vulcanizan normalmente durante esta segunda etapa a alta temperatura a través de la acción de un auxiliar de curado o de vulcanización adecuado.

Por lo tanto, otra realización de la presente invención está relacionada con un proceso para la fabricación de las composiciones de la invención, en las que del 5 al 70 % en peso de micropartículas hidrófilas y del 30 al 95 % en peso de polímero termoplástico insoluble en agua, resina o material elastomérico se añaden a la mezcla.

Una realización preferida de la presente invención se refiere a la composición de la invención, que contiene como componente adicional un aditivo (c). Ejemplos de aditivos incluyen, por ejemplo, lubricantes, aceites de proceso, agentes antiestáticos tales como monoestearato de glicerol y monooleato de glicerol, alcohol etoxilado como un agente antiestático y/o agente de fluidificación para plastisoles de PVC, retardante de llama, aceleradores de vulcanización, auxiliares de vulcanización, retardantes del envejecimiento, agentes de coloración tales como pigmentos y tintes, agentes humectantes, depuradores ácidos, estabilizadores térmicos, antiespumantes, agentes de soplado, cargas tales como carbonato de calcio, negro carbón, arcilla, sílice y plastificantes adicionales además del plastificante introducido debido a su presencia como el fluido vehículo de la micropartícula de polímero hidrófilo.

Dichos aditivos (c) se pueden añadir en cantidades dependiendo del efecto deseado, que pueden ser fácilmente determinados por un experto en la materia. Normalmente los aditivos se añaden en cantidades en el intervalo del 1 al 50 % en peso, basado en la cantidad total de la composición.

Por lo tanto, una realización preferida se dirige a la presente composición que comprende además un aditivo (c), donde el aditivo (c) es un lubricante, aceite de proceso, agente antiestático, alcohol etoxilado, retardante de llama, acelerador de vulcanización, auxiliar de vulcanización, retardante del envejecimiento, agente de coloración tal como un pigmento o tinte, un agente humectante, un depurador ácido, un estabilizador de calor, un antiespumante, un agente de soplado, una carga tal como carbonato de calcio, negro carbón, arcilla, sílice y un plastificante adicional además del plastificante introducido debido a su presencia como el fluido vehículo de la micropartícula de polímero hidrófilo.

En otra realización preferida, un componente adicional (d) se añade a la composición de la invención, sea con o sin aditivo (c) en cantidades en el intervalo del 0 al 20 % en peso, basado en la cantidad total de la composición. El componente (d) tiene normalmente la función de un segundo material hidrófilo tal como bentonita de sodio o de calcio finamente dividida o sílice. Dichos materiales se pueden usar para contribuir directamente a la expansión de la composición elastomérica o para ayudar a transportar agua al polímero hidrófilo microparticulado. El uso de dichos materiales puede ser beneficioso en la preparación de una banda impermeabilizante optimizada en lo que respecta la capacidad de hinchamiento, índice de hinchamiento y coste (debido al bajo coste de los minerales hidrófilos), por ejemplo.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere al uso de las composiciones hinchables en agua de la invención como materiales selladores por ejemplo, como impermeabilizantes para juntas de construcción sin movimiento. En general, los impermeabilizantes están preferentemente en la forma de una banda flexible, que normalmente contiene del 10 al 60, preferentemente del 15 al 50 % en peso de las micropartículas de polímeros hidrófilos (base en seco) y del 20 al 70, preferentemente del 30 al 60 % en peso de polímero termoplástico insoluble en agua, resina o material elastomérico, el resto, que suma hasta el 100 % en peso consiste normalmente en auxiliares de proceso y aditivos, que en PVC puede contener una proporción elevada, hasta el 50 % en peso, de uno o más plastificantes.

Además, las composiciones hinchables en agua de la invención pueden estar en la forma de recubrimientos, películas, fibras, hilos, tejidos, espumas, bandas, cuerdas y otros artículos de forma flexible así como artículos de forma menos flexible.

Por lo tanto, otra realización de la presente invención se refiere a los artículos de forma flexible tales como recubrimientos, películas, fibras, hilos, tejidos, espumas, bandas y cuerdas.

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

- Artículos para absorber el agua no deseada libre o líquidos basados en agua tales como esteras para derrames
- Fibras absorbentes de agua, hilos o tejidos o telas para limpiar agua o líquidos basados en agua, por ejemplo, usos domésticos y usos tales como envoltorios para haces de cables para proteger contra la entrada de agua
- Artículos tales como fibras absorbentes, tejidos, películas y membranas para el uso como componentes de apósitos para heridas para conferir mayor absortividad y/o transpirabilidad y/o propiedades de transferencia de humedad así como adhesivo para apósitos, que tendrán la capacidad de evacuar el agua o la humedad de la piel
- Artículos para eliminar la humedad del aire para tratar la humedad, entornos húmedos
- Sellos hinchables en agua, por ejemplo, impermeabilizantes para juntas de construcción, así como sellos de caucho para la explotación de petróleo hinchables en agua

- Masillas, calafateos o selladores hinchables en agua

- Recubrimientos o capas hinchables en agua unidas a, o usadas junto con, membranas, capas o recubrimientos resistentes al agua, etc.; dichos sistemas se podrían usar, por ejemplo, para proporcionar protección para la entrada de agua en caso de que la membrana o recubrimiento sufra algún daño, es decir, el sistema es "autocurativo"

- 5 • Películas, membranas y recubrimientos permeables al vapor de agua, por ejemplo, membranas de pervaporación, revestimientos de paredes recubiertos de plastisol, por ejemplo, revestimientos de paredes de vinilo, incluidos los revestimientos de paredes obtenidos por laminación de un recubrimiento o película sobre el papel de base, por ejemplo, usando un proceso de calandrado

- 10 • Adhesivos, recubrimientos, masillas, calafateos, selladores o películas que tienen la capacidad de transmitir agua o vapor de agua

- Rodillos de impresión con más propiedades hidrófilas, tales como las soluciones de fuentes polares tienen mayor afinidad para los rodillos

15 Como monómeros no iónicos polares etilénicamente monoinsaturados solubles en agua, se pueden elegir los siguientes monómeros: acrilamida, metacrilamida, N,N-di(C₁-C₈alquil)acrilamida tal como N,N-dimetilacrilamida, alcohol vinílico, acetato de vinilo, alcohol alílico, hidroxietilmetacrilato o acrilonitrilo.

20 Como monómeros aniónicos etilénicamente monoinsaturados solubles en agua, se pueden elegir los siguientes monómeros: monómeros aniónicos etilénicamente monoinsaturados hidrosolubles que contienen grupos ácidos seleccionados entre grupo carboxílico, grupo sulfónico, grupo fosfónico y las sales correspondientes, preferentemente monómeros tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido alil sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido alil fosfónico y ácido vinil fosfónico pueden elegirse.

25 Como monómeros catiónicos etilénicamente monoinsaturados solubles en agua, los siguientes monómeros pueden elegirse: N,N-di-C₁-C₈alquilamino-C₁-C₈alquilacrilato tal como N,N-dimetil amino etil acrilato, N,N-di-C₁-C₈alquilamino-C₁-C₈alquilmetacrilato tal como N,N-dimetil amino etil metacrilato, incluidas formas cuaternizadas, por ejemplo, formas cuaternizadas de cloruro de metilo, cloruro de dialildimetil amonio, N,N-di-C₁-C₈alquilamino-C₁-C₈alquilacrilamida y los equivalentes cuaternizados tales como cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio.

Alquilo C₁-C₈ representa normalmente metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec.- o terc. butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo o 2-etil-hexilo.

En general, las cantidades de monómeros se eligen en los intervalos de:

30 (aa) 0 a 80 % en peso (polar y no iónico),

(ab) 20 a 100 % en peso (aniónico),

(ac) 20 a 100 % en peso (catiónico), donde la cantidad total suma hasta el 100 % en peso.

35 En una realización preferida de la presente invención la cantidad total de monómeros aniónicos y catiónicos solubles en agua se elige en el intervalo del 40 al 100, preferentemente del 50 al 100 % en peso y la cantidad de monómeros no iónicos polares solubles en agua se elige en el intervalo del 60 al 0, preferentemente del 50 al 0 % en peso, más preferentemente el polímero no es anfotérico, es decir, se eligen sea monómeros no iónicos aniónicos o aniónicos y polares, o monómeros no iónicos catiónicos o catiónicos y polares, o si se eligen monómeros aniónicos y catiónicos (con o sin monómeros no iónicos polares), entonces normalmente cada uno está en exceso con respecto al otro.

40 En otra realización preferida la cantidad de monómeros aniónicos se elige en el intervalo desde el 40 al 100 %, preferentemente del 50 al 100 % en peso y el peso de monómeros polares no iónicos se elige del 60 al 0, preferentemente del 50 al 0 % en peso. De la manera más preferente, el monómero aniónico es ácido acrílico o una sal soluble en agua del mismo.

45 En el caso de que los copolímeros contengan ambos grupos aniónicos y catiónicos, con o sin grupos polares, entonces la relación molar preferida de monómeros aniónicos a monómeros catiónicos se elige en el intervalo entre 3:1 y 20:1, o la relación molar de monómeros catiónicos a monómeros aniónicos se elige en el intervalo entre 3:1 y 20:1.

En una realización preferida de la presente invención referente a las micropartículas de polímeros hidrófilos, que se obtienen a partir de los monómeros mencionados anteriormente, y en las que la cantidad de monómeros aniónicos

no es cero, en las que los grupos ácidos están parcialmente o totalmente neutralizados. Preferentemente el grado de neutralización se elige en el intervalo del 50 al 100 %, más preferentemente del 75 al 100 % (en una base molar). La neutralización puede realizarse mediante métodos conocidos tal como aplicando bases a los grupos ácidos correspondientes que llevan las micropartículas de polímeros hidrófilos. La práctica habitual más conveniente es neutralizar los monómeros antes de realizar la reacción de polimerización. Dichas bases adecuadas para neutralizar los monómeros ácidos pueden ser por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como NaOH o KOH así como amoníaco o aminas tales como mono, di o trietanolamina, de la manera más preferible se elige NaOH. En algunos casos puede ser beneficioso neutralizar hasta el 50 % de los grupos ácidos (en una base molar) en forma de sales catiónicas di, tri o polivalentes tales como sal de poliamina o sal de metales alcalinotérreos tal como $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ o $Ba(OH)_2$ como medio para controlar el grado y/o el índice de hinchamiento.

Preferentemente, las micropartículas de polímeros hidrófilos están reticuladas. La reticulación se puede conseguir de varias maneras, que serán evidentes para los expertos en la materia. Por ejemplo, los iones metálicos di o polivalentes se pueden usar para conferir un grado de reticulación a los polímeros que contienen grupos ácidos, particularmente, grupos de ácido carboxílico. Otros compuestos tales como di o poliaminas se pueden usar de modo similar. Además, las sustancias orgánicas solubles en agua, que pueden reaccionar con grupos en la micropartícula de polímeros hidrófilos, se pueden usar también, como compuestos epoxi polivalentes. Preferentemente, la reticulación se consigue a través del uso de un monómero polimerizable di, tri o poliinsaturado soluble en agua (o fase soluble del monómero) adecuado, que está normalmente presente en la solución acuosa de monómeros. Los monómeros reticulantes adecuados incluyen, por ejemplo, metileno-bisacrilamida, ácido diacrilamidoacético, poliol(met)acrilatos tales como pentaeritritol tri(met)acrilato o etilenglicoldi(met)acrilato y cloruro de tetraalil amonio. Preferentemente, se elige una cantidad de monómero reticulante para dar un polímero, que es insoluble en agua e hinchable en agua y/o transmisor de agua o humedad, a la vez que evita una estructuración excesiva, que restringiría la absorbencia de agua o la transmisión de agua/humedad de la micropartícula de polímeros hidrófilos y la composición de la invención que comprende dichas micropartículas de polímeros o dispersiones de las mismas.

El nivel deseado de monómero reticulante depende normalmente de la longitud de cadena (o peso molecular) de los segmentos de cadenas poliméricas del polímero reticulado. Por ejemplo, es posible controlar la longitud de la cadena de la micropartícula de polímeros hidrófilos usando un reactivo de transferencia de cadena, que tiende a dar cadenas más cortas. El uso de determinados monómeros de baja reactividad puede dar también cadenas más cortas. La longitud de cadena puede también controlarse hasta cierto grado mediante la elección y la cantidad de iniciador usado para la polimerización. Cuando se usan condiciones que se esperaría que dieran longitudes de cadena más cortas, se pueden usar niveles más altos de monómero reticulante para dar el grado apropiado de estructuración de la micropartícula hidrófila reticulada. En general, un nivel adecuado de monómero reticulante se puede elegir en el intervalo de 5 a 2000 ppm, preferentemente de 5 ppm a 500 ppm y de la forma más preferible 5 a 100 ppm basado en el peso de los monómeros monoinsaturados elegidos.

Preferentemente, las dispersiones se obtienen por polimerización de fase inversa, es decir, una técnica bien conocida establecida en el estado de la técnica, por ejemplo, descrita y tratada en el documento WO 97/34945. En la presente invención, normalmente se prepara una fase acuosa del monómero que comprende los monómeros elegidos y agua. Si se desea opcionalmente una cantidad pequeña de un agente complejante tal como EDTA para depurar cualquier ion metálico libre que de lo contrario puede interferir adversamente con la reacción de polimerización. Además, se prepara un vehículo o fase de aceite que contiene un plastificante, por ejemplo, ftalato de diisodécilo, un aceite volátil tal como una mezcla de hidrocarburos, un emulsionante primario y opcionalmente un estabilizador polimérico. El monómero y las fases acuosas se mezclan entre sí usando un homogenizador adecuado, tal como un homogenizador Silverson o un homogenizador de alta presión, para formar una emulsión fina y estable del monómero acuoso en la fase vehículo. La polimerización de esta emulsión no polimerizada homogenizada se inicia por lo tanto preferentemente con un iniciador adecuado tal como un par redox y/o un iniciador térmico y/o fotoiniciador. Después de la etapa de polimerización, el agua y el aceite volátil se eliminan después de la emulsión/dispersión, por ejemplo, por destilación.

Agentes complejantes adicionales pueden ser homólogos de EDTA tales como agentes complejantes de ácido dietilentriamina pentaacético o fosfonato de metileno tal como fosfonato de dietilen-triamina-pentametileno.

El agente complejante se aplica normalmente en un intervalo del 0,01 al 0,5 % en peso basado en el peso de monómeros.

Por lo tanto, otra realización de la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de las presentes dispersiones, que comprende

(I) mezclar monómeros seleccionados del grupo que consiste en

(aa) monómeros no iónicos polares etilénicamente monoinsaturados solubles en agua

(ab) monómeros aniónicos etilénicamente monoinsaturados solubles en agua y

(ac) monómeros catiónicos etilénicamente monoinsaturados solubles en agua,

un reticulante, agua, un iniciador, un fluido vehículo inmiscible en agua, aceite volátil, emulsionante y opcionalmente aditivos adicionales tales como un agente complejante y estabilizador polimérico

5 (II) realizar una polimerización de fase inversa,

(III) eliminar agua y aceite volátil,

en el que las micropartículas de polímeros hidrófilos tienen un diámetro medio volumétrico de no más de 2 micrómetros (como se determina por la técnica de difracción láser usando un Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel).

10 En general, las micropartículas de polímeros hidrófilos tienen un diámetro medio volumétrico (VMD) de no más de 2 micrómetros, preferentemente, de no más de 1 micrómetro, más preferentemente de no más de 0,8 micrómetros, de la forma más preferible en el intervalo de desde 0,3 hasta 0,8 micrómetros, donde el VMD se determina mediante la técnica de difracción láser usando un Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel.

15 Un experto en la materia sabrá normalmente distintas maneras de controlar el tamaño de partícula. Una manera, por ejemplo, es a través de la selección y cantidad del emulsionante primario para la emulsión acuosa monómero-en-aceite. Normalmente, el primer emulsionante tiene un HLB en el intervalo de 1 a 5. Un ejemplo de un emulsionante primario es monooleato de sorbitán (por ejemplo, SPAN 80®, CAS 1338-43-8, HLB 4.3). La cantidad de emulsionante primario requerida para conseguir el tamaño de partícula deseado está generalmente en el intervalo del 0,5 al 15 % en peso sobre el peso de la fase acuosa del monómero, pero es dependiente de un número de factores tales como el equipo y las condiciones de la homogenización, la naturaleza de la fase acuosa y fase oleosa así como el emulsionante mismo, ya que hay numerosos emulsionantes por seleccionar. Normalmente, la cantidad de emulsionante primario estará en el intervalo del 1 al 10 %, de la forma más preferible del 2 al 5 %.

25 Como regla, el fluido vehículo inmiscible en agua ("vehículo") comprende un plastificante, que es un fluido oleoso de baja viscosidad usado convencionalmente como un aditivo en plásticos, cauchos y generalmente en la preparación de materiales elastoméricos. Preferentemente el vehículo será un plastificante, que se puede usar en combinación con otro fluido oleoso compatible que es un aditivo de composiciones elastoméricas tales como aceite o lubricante de proceso.

En general, el vehículo se elige para ser bajo en viscosidad para facilitar la preparación de dispersiones de fase inversa que contienen una concentración máxima de polímero hidrófilo.

30 Preferentemente, el vehículo es no tóxico y no contaminante. Los vehículos adecuados son normalmente inertes y como tales no interferirán adversamente con la reacción de polimerización durante la preparación de las micropartículas de polímeros hidrófilos. Los vehículos preferibles incluyen, pero sin restricción alguna, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ésteres alquílicos C₁-C₁₀ de ácido adípico que incluyen dietil adipato, dibutil adipato, dipropil adipato, dihexil adipato, dioctil adipato y diisononil adipato, ésteres de ácido pimélico, ésteres de ácido subérico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido sebácico y ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos de peso molecular superior, ésteres alquílicos de ácidos tricarboxílicos alifáticos tales como ésteres de ácido cítrico que incluyen tributil citrato, acetiltributil citrato, acetiltriethyl citrato, acetiltrihehexil citrato y butiriltrihehexil citrato y ésteres de ácido trimetálico tal como trioctil trimelitato, ésteres alquílicos C₈-C₂₀ de ácido ftálico que incluyen diisononilftalato, diisododeciltalato y diundeciltalato, plastificantes de poliéster líquido y mezclas de los mismos. Los más preferidos son los ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular, los ésteres de alquilo C₁-C₁₀ de ácidos di y tricarboxílicos alquilo C₂-C₁₀ alifáticos y ésteres de alquilo C₈-C₂₀ de ácido ftálico.

En los que alquilo C₈-C₂₀ representa, por ejemplo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo.

45 Alquilo C₁-C₁₀ representa, por ejemplo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec.- o terc. butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo.
Alquilo C₂-C₁₀ representa, por ejemplo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec.- o terc. butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo.

50 Otra dispersión, comprende otro componente (c), es decir, un copolímero anfifílico estabilizador, que conduce a una estabilidad a la cizalladura y/o térmica mejorada. La preparación de las dispersiones de fase inversa de las micropartículas de polímeros hidrófilos preferentemente implica una etapa en la que el precursor que contiene agua para el producto de dispersión final experimenta una etapa de eliminación del azeótropo de agua o agua/disolvente

mediante destilación al vacío o destilación flash u otros métodos térmicos. No se puede excluir que la dispersión se desestabilice por esta fase de eliminación, especialmente cuando el objetivo es conseguir una concentración elevada de partículas de fase dispersa en el producto de dispersión final, y cuando la fase de eliminación comprende la destilación flash tal como la evaporación de película fina. Por esta razón, es ventajoso añadir un copolímero anfifílico estabilizador. Además, se ha encontrado, también, que el copolímero anfifílico estabilizador también permite obtener una concentración más elevada de la fase dispersa en el producto final de lo que sería posible de otra manera.

Los copolímeros anfifílicos estabilizadores adecuados normalmente contienen tanto grupos hidrófobos como hidrófilos en el mismo copolímero. Los copolímeros estabilizadores anfifílicos preferidos se pueden obtener mediante polimerización del 50 al 90 % en peso de uno o más monómeros de (met)acrilatos de alquilo inmiscibles en agua y del 10 al 50 % en peso de uno o más monómeros ácidos, básicos o de aminas cuaternarias.

Los (met)acrilatos de alquilo preferidos son ésteres de alquilo C_1 - C_{20} de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferentemente mezclas de los mismos que contienen al menos 20 % en peso (sobre el peso total del monómero) de uno o más ésteres de alquilo C_{12} - C_{20} de ácido acrílico o ácido metacrílico.

Alquilo C_1 - C_{20} representa, por ejemplo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, sec.- o terc. butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo.

Alquilo C_{12} - C_{20} representa, por ejemplo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo.

Los monómeros ácidos preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico.

Ejemplos de monómeros básicos son N,N-di- C_1 - C_8 alquilamino- C_1 - C_8 alquilacrilato tal como N,N-dimetil amino etil acrilato, N,N-di- C_1 - C_8 alquilamino- C_1 - C_8 alquilmetacrilato tal como N,N-dimetil amino etil metacrilato, o N,N-di- C_1 - C_8 alquilamino- C_1 - C_8 alquilacrilamida.

Copolímeros anfifílicos estabilizadores particularmente preferidos se preparan copolimerizando 0 al 25 % en peso de uno o más ésteres alquílicos C_1 - C_{10} de ácido acrílico o metacrílico, 25 % al 90 % en peso de uno o más ésteres alquílicos C_1 - C_{10} de ácido acrílico o ácido metacrílico y 10 % a 25 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico.

Dichos estabilizadores se conocen en el estado de la técnica o se pueden fabricar mediante métodos conocidos. Un ejemplo de un estabilizador comercialmente disponible es, por ejemplo, Hypermer™ (suministrado por Uniqema).

Los copolímeros anfifílicos estabilizadores se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización de radicales libres de los monómeros disueltos en un fluido oleoso de baja viscosidad adecuado. Preferentemente, el aceite oleoso es aquel que se usa en la preparación del producto de dispersión de fase inversa, por ejemplo, puede ser un aceite volátil tal como Exxsol D4Q o un plastificante del producto de dispersión de fase inversa. Los iniciadores térmicos solubles en aceite se pueden emplear para inducir la polimerización de los monómeros.

El copolímero anfifílico estabilizador normalmente se añade en cantidades del 0 al 10, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso basado en la cantidad total de fase acuosa del monómero.

Se ha encontrado, que es ventajoso que la concentración de polímero hidrófilo en la dispersión de fase inversa sea lo más elevada posible porque es beneficioso para la productividad, almacenamiento y flexibilidad de la formulación cuando se usa en las composiciones hinchables en agua de la invención. En general, la viscosidad de la dispersión de la invención aumenta cuando aumenta la concentración de micropartículas de polímeros hidrófilos. Sin embargo, una dispersión que es muy elevada en viscosidad normalmente es difícil de manipular y procesar cuando se preparan las composiciones hinchables en agua de la invención. Conforme a las presentes observaciones, cuando la viscosidad es demasiado baja, pueden surgir problemas debido al asentamiento o sedimentación de la micropartícula de polímeros hidrófilos. Por lo tanto existía una necesidad de adaptar la viscosidad (y, por lo tanto, la concentración) para proporcionar la concentración máxima posible de micropartícula de polímeros hidrófilos en la dispersión de la invención que sea adecuadamente fluida y manejable.

Preferentemente, la viscosidad de la dispersión se elige en el intervalo entre 100 cP y 10000, más preferentemente entre 500 cP y 5000 cP a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield RVT con husillo 3 a una velocidad rotacional de 10 rpm a 50 rpm, normalmente 20 rpm se considera satisfactorio.

Por lo tanto, las dispersiones preferidas comprenden un copolímero anfifílico estabilizador, en las que la concentración de micropartículas de polímeros hidrófilos es al menos 30 %, preferentemente, al menos 40 % y de la manera más preferible al menos 45 hasta 75 % en peso de la dispersión acabada.

Otra realización preferida se refiere a las dispersiones, que contienen como componente (d) adicional un emulsionante aceite en agua, que se llama a veces un "activador". Preferentemente, se elige un activador, que tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) en el intervalo de 9 a 20 dependiendo de la naturaleza de la fase vehículo. Ejemplos de dichos activadores son, por ejemplo, aquil fenol etoxilados tal como nonil fenol etoxilado, o alcohol de alquilo etoxilados tal como alcohol de alquilo C₁₂-C₁₄ lineal etoxilado con 7 moles.

En general, cuando la dispersión basada en aceite se mezcla con agua, el efecto del activador es emulsionar el fluido vehículo oleoso en la fase de agua, liberando la micropartícula de polímeros hidrófilos para disolverse en la fase de agua. Esto provoca que la fase de agua aumente en viscosidad debido a la disolución o hinchamiento de la micropartícula de polímero hidrófilo. El índice de activación, o la disolución o hinchamiento de micropartículas de polímeros hidrófilos, generalmente puede controlarse por la naturaleza y la concentración de activador. En una realización preferida, se elige del 3 al 8 % en peso de activador (basado en el peso de la dispersión).

Aún otra realización preferida se refiere a dispersiones que comprenden como componente (e) adicional un principio activo. Preferentemente, el principio activo es un compuesto dispersable o soluble en agua que es insoluble en el fluido vehículo de la dispersión. En este caso, el principio activo preferentemente está presente en las micropartículas de polímeros hidrófilos.

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

Otro método implica realizar la polimerización de fase inversa en presencia del principio activo, es decir, el principio activo se disuelve o dispersa en la solución acuosa del monómero antes de comenzar la polimerización. En este caso, el principio activo preferentemente no está afectado adversamente por los componentes de la fase acuosa del monómero o los aditivos de la polimerización ni el principio activo debería afectar adversamente a la reacción de polimerización. El último método de incorporación se prefiere por conveniencia.

Por ejemplo, un principio activo puede ser un agente protector tal como protección contra la degradación UV, degradación térmica, incrustación biológica, problemas fúngicos, etc., o puede ser una fragancia, pesticida, herbicida, agente antiestático, agente retardante del fuego, etc.

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

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

Con frecuencia es ventajoso que el fluido vehículo de la dispersión de fase inversa se elimine de tal manera que las micropartículas de polímeros hidrófilos estén sustancialmente libres de fluido vehículo y por lo tanto estén en una forma en polvo o granulada, que posiblemente puede contener residuos de fluido vehículo.

Las micropartículas de polímeros, que son preferentemente hidrófilas, normalmente se obtienen en forma de aglomerados de partículas primarias que pueden desaglomerarse en gran medida por las fuerzas de cizalladura implicadas en la preparación de composiciones elastoméricas, o por la inclusión deliberada de una etapa de fragmentación o usando deliberadamente condiciones de procesamiento más intensas para conseguir la desaglomeración necesaria. Preferentemente, las partículas primarias se aglomeran débilmente de manera que dicha desaglomeración se consigue sin recurrir a condiciones de proceso excepcionales. Es ventajoso que las partículas se aglomeren débilmente para evitar o minimizar el riesgo respiratorio que supondría el polvo seco compuesto sustancialmente de partículas primarias con un diámetro medio volumétrico de 2 micrómetros o inferior.

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

Una realización adicional de la presente invención se refiere a un impermeabilizante hinchable, en particular un impermeabilizante de PVC o de caucho, así como un impermeabilizante para juntas de construcción sin movimiento que comprenden las composiciones de la invención.

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

La fabricación de impermeabilizantes y sellos puede realizarse mediante métodos conocidos, que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 00/78888, WO 99/35208, EP 588 286, EP 588 288, EP 179 937 o US 4.532.298.

Las composiciones hinchables en agua de la invención normalmente absorben al menos el 25 % en peso de agua basado en el peso original de la composición elastomérica, preferiblemente, al menos 50 % y de la forma más preferible al menos el 100 %, en ensayos que usan agua desmineralizada.

La provisión de micropartículas de polímeros hidrófilos en una forma sin vehículo sustancialmente seca conduce a una cantidad de ventajas. En primer lugar, es posible que un solo producto (sustancialmente un polímero hidrófilo sin vehículo) pueda reemplazar a varios productos todos con distintos fluidos vehículo para composiciones elastoméricas particulares. Es ventajoso para un fabricante de micropartículas de polímeros hidrófilos minimizar la variedad de productos para ahorrar costes de inactividad que surgirían de otra manera del cambio entre la fabricación de un tipo de producto a otro, y también minimiza el inventario de materia prima (por ejemplo, un fluido vehículo) de la invención y el inventario de productos acabados. Es ventajoso suministrar las micropartículas de polímeros hidrófilos en una forma lo más concentrada posible para ahorrar costes de transporte. Una ventaja significativa es la capacidad para producir composiciones elastoméricas expansibles en agua de la invención usando materiales elastoméricos que no se benefician de (o incluso están afectados adversamente por) la adición de grandes cantidades de un fluido oleoso. Por lo tanto es ventajoso usar micropartículas de polímeros hidrófilos que están sustancialmente libres de vehículo para preparar las composiciones elastoméricas de la invención usando materiales elastoméricos que no se benefician de la adición de plastificante u otro fluido oleoso en cantidades superiores al 30 % en peso, preferentemente, superiores al 20 % en peso y de la forma más preferible superiores al 10 % en peso de la composición elastomérica final. Esto se aplica a cauchos, por ejemplo, donde la incorporación de una dispersión de fase inversa añadiría innecesariamente un fluido oleoso (el fluido vehículo de la dispersión de fase inversa) a la composición de caucho. En muchos casos, la adición de mucho fluido oleoso tendrá un efecto negativo en lo que respecta al debilitamiento de la composición de caucho o afectando adversamente a otras propiedades mecánicas de la composición producida de esta manera. Se puede superar este problema usando micropartículas de polímeros hidrófilos que están sustancialmente libres de vehículo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Una fase acuosa de monómero se prepara a partir de acrilamida (83,7 g), ácido acrílico (34,6 g), hidróxido sódico (19,2 g), agua (138,9 g), solución de EDTA (40 % en agua) (0,4 g) y metileno bisacrilamida (solución al 0,1 % en agua) (3,2 g). Una fase oleosa (vehículo) se prepara a partir de ftalato de diisodécilo (166,7 g), 108,8 g de una mezcla de hidrocarburos alifáticos desaromatizados (con un intervalo de destilación entre 164 y 192 °C, y una densidad de 0,772 g/cm³; comercializada por ExxonMobil con la marca registrada EXXSOL™ D40), 8,4 g de (Z)-mono-9-octadecenoato sorbitán (SPAN 80®, N.º Registro CAS 1338-43-8), y un estabilizador térmico (basado en un copolímero de metacrilato de estearilo/ácido metacrílico en la forma de una solución en EXXSOL™ D40 a una concentración del 23 % en peso) (12,2 g). El monómero y las fases oleosas se mezclan entre sí usando un Homogenizador Silverson durante tres minutos. Esta emulsión sin polimerizar se transfiere a un matraz de reacción de 1 litro ajustado con entrada de nitrógeno, agitador y entradas de suministro de iniciador. Se aplica una purga de nitrógeno durante 30 minutos y se mantiene una cobertura de nitrógeno posteriormente. La temperatura de la emulsión sin polimerizar se ajusta a 20 °C. Se inicia la polimerización por la adición tanto de hidroperóxido de t-butilo como de metabisulfito de sodio. La polimerización permite aumentar libremente hasta aproximadamente 85 °C durante más de una hora. Se elimina después el agua y Exxsol D40 de la emulsión/dispersión por destilación al vacío usando un evaporador giratorio a 100 °C. Ethylan 55 de Akzo Nobel, el cual se considera que es nonil fenol etoxilado con 5,5 moles, se añade a un índice de 5 g de Ethylan 55 por 100 g de dispersión destilada.

El producto final - a continuación denominado Producto A - tiene una viscosidad de 900 cP (Viscosímetro de Brookfield usando un husillo 3 a 20 rpm) y un tamaño de partícula promedio, expresado como el Diámetro Medio Volumétrico (VMD) de 0,70 micrómetros como se determina por análisis usando un Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixcel, que funciona mediante una técnica de difracción láser.

Ejemplo 2: El procedimiento del Ejemplo 1 se repite usando una composición de monómero alternativa, es decir, los monómeros comprenden 50 % en peso de acrilato de sodio y 50 % en peso de acrilamida (Producto A del Ejemplo 1 contiene 35 % en peso de acrilato de sodio y 65 % en peso de acrilamida). Este producto se denomina Producto B y se prepara de la misma manera que el Producto A en el Ejemplo 1 excepto que la fase acuosa del monómero comprende acrilamida (64,5 g), ácido acrílico (49,4 g), hidróxido sódico (27,4 g), agua (135,1 g), solución de EDTA (40 % en agua) (0,4 g) y metileno bisacrilamida (solución al 0,1 % en agua) (3,2 g). El producto final tiene una viscosidad de 1000 cP (Viscosímetro de Brookfield usando un husillo 3 a 20 rpm) y VMD de 0,72 micrómetros (mediante el método descrito en el Ejemplo 1).

Ejemplo 3 (comparativo): El procedimiento del Ejemplo 1 se repite usando la fase acuosa del monómero y la fase de disolvente como se indica a continuación. Una fase acuosa de monómero se prepara a partir de acrilamida (83,7 g), ácido acrílico (34,6 g), hidróxido sódico (19,2 g), agua (138,9 g), solución de EDTA (40 % en agua) (0,4 g), y metileno bis acrilamida (solución al 0,1 % en agua) (3,2 g). Una fase oleosa se prepara a partir de ftalato de

- 5 diisodécilo (172,3 g), Exxsol D40 (108,8 g), Span 80 (2,8 g) y un estabilizador polimérico (como Ejemplo 1) (12,2 g). La polimerización permite aumentar libremente hasta aproximadamente 80 °C durante más de una hora. Se elimina el agua y Exxsol D40 de la emulsión mediante destilación al vacío usando un evaporador de película fina a 140 °C. Se añade Ethylan 55 a un índice de 5 g de Ethylan 55 por 100 g de dispersión destilada. El producto se denomina como Producto C. El Producto C es similar al Producto A producido en el Ejemplo 1, pero tiene un tamaño medio de partícula superior, con un VMD de 2,97 micrómetros. La viscosidad es 650 cP (medido como en el ej. 2).

Ejemplo 4: Una composición de cloruro de polivinilo (PVC) se prepara con el Producto A del Ejemplo 1, de acuerdo con la formulación a continuación.

Homopolímero de suspensión de PVC:	45,1 partes en peso
Auxiliar de procesamiento:	2,7 partes en peso
Lubricante externo:	0,2 partes en peso
estabilizador Ca/Zn:	0,5 partes en peso
Aceite de soja epoxidado (ESBO):	4,5 partes en peso
Diisodecilftalato (DiDP):	1,8 partes en peso
Producto A:	45,2 partes en peso
(Total):	(100 partes en peso)

Las 45,2 partes en peso de Producto A comprenden aproximadamente:

Diisodecilftalato (DiDP):	23,4 partes en peso
Copolímero:	18,1 partes en peso
Otros:	3,7 partes en peso

(Otros= Estabilizador polimérico, emulsionante primario, restos de activador y de iniciador).

- 10 El homopolímero de suspensión de PVC es EVIPOL® SH6520 suministrado por EVC (European Vinyls Corporation) con un valor K de 35. El auxiliar de procesamiento es VINURAN® 3833 (un copolímero basado en ésteres acrílicos y metacrílicos, valor K: 105-120 de BASF). El lubricante externo es una N.N'-etileno distearamida (MARKLUBE® 280 de Crompton). Como estabilizador de Ca/Zn se elige Lankromark® LZC749 (Akcros Chemicals, gravedad específica 0,97 g/cm³, punto de inflamación (vaso cerrado de Pensky Martens) de más de 100 °C, conteniendo talato de zinc y fosfito de trisnailfenilo). Como aceite de soja epoxidado se usa Lankroflex® E2307 (AKZO NOBEL, gravedad específica 0,990 g/cm³, índice refractivo de 1,473).

- 20 Se usa el siguiente método: Primero se añade el homopolímero de suspensión de PVC en un cuenco de acero inoxidable. Los demás ingredientes (excluyendo ftalato de diisodécilo y polímero) se añaden de uno en uno, en el orden enumerado a continuación, durante un periodo de aproximadamente 5 minutos usando una mezcladora Kenwood Major Classic KM800. El ftalato de diisodécilo y polímero se añaden en etapas de más de 10 minutos con la mezcladora ajustada a la máxima velocidad posible, asegurando que ningún contenido se expulse del cuenco. Finalmente, el conjunto se mezcla completamente durante 10 minutos.

- 25 Después la mezcla se muele en un molino de 2 rodillos Schwabenthan durante aproximadamente 6 minutos, con el rodillo posterior ajustado a la temperatura de 150 °C (velocidad 25 rpm) y el rodillo delantero ajustado a la temperatura de 160 °C (velocidad 30 rpm). La entrada varía de 0,3 mm a 1,5 mm, con el ajuste dentro de este intervalo según se requiera para formar una hoja en el rodillo delantero con la fuerza suficiente para ser cortado del rodillo. En todo este procedimiento, se corta el PVC del rodillo delantero y realimentado en la entrada varias veces para ayudar a producir una lámina homogénea. Finalmente, el PVC en forma de una hoja se elimina del rodillo delantero.

30

La lámina se deja enfriar y después se corta en cuadrados en un molde que consiste en una estructura de acero inoxidable de dimensiones internas 15,4 cm x 15,4 cm x 0,5 cm de profundidad posada en una placa metálica pulida. El molde se rellena en el punto en el que hay un exceso de lámina de PVC con respecto a la capacidad del molde. Una segunda placa metálica se coloca sobre el lado superior del molde de tal manera que el molde quede comprendido entre las dos placas metálicas (los lados pulidos opuestos al PVC). El molde se coloca en la platina inferior de una prensa calentada (Bradley & Turton) a una temperatura de aproximadamente 165-170 °C durante un minuto. Un peso de 70 a 75 toneladas, equivalente a una presión en el intervalo de 29 a 31 MPa se aplica después durante un minuto antes de enfriar las platinas. La presión se mantiene hasta que el punto al que la temperatura de la platina cae debajo de 120 °C. A 50 °C se elimina el molde y la placa de PVC se separa de las placas.

Se cortan muestras de 4 cm de largo x 2 cm de ancho de las placas de PVC. Estas se sumergen por separado en botellas que contienen agua desionizada y se registra el aumento de peso después de un periodo de 20 días. A partir de este porcentaje se calcula el hinchamiento en peso de la siguiente manera:

$$(W_f - W_o) / W_o \times 100$$

W_o = peso original (estado en seco)

W_f = peso final (estado acondicionado en agua)

El agua en donde se sumerge la muestra de PVC se evalúa visualmente para signos de pérdida de polímero hidrófilo de la muestra de PVC.

Ejemplo 5: Una composición de cloruro de polivinilo (PVC) se prepara con el Producto B del Ejemplo 2 usando el procedimiento como en el Ejemplo 4. La muestra de PVC se ensaya de la misma manera que se describe en el Ejemplo 4. **Ejemplo 6 (comparativo):** Una composición de cloruro de polivinilo (PVC) se prepara con el Producto C del Ejemplo 3 usando el procedimiento como en el Ejemplo 4. La muestra de PVC se ensaya de la misma manera que se describe en el Ejemplo 4. **Ejemplo 7 (comparativo):** Una fase acuosa de monómero se prepara a partir de acrilamida (84 g), ácido acrílico (27,6 g), hidróxido sódico (15,3 g), agua (269,5 g), solución de EDTA (40 % en agua) (0,4 g) y metileno bisacrilamida (solución al 0,1 % en agua) (3,2 g). El monómero acuoso se enfría a 0 °C y se rocía con nitrógeno durante 30 minutos. Un iniciador térmico, 4,4-azo bis (ácido 4-cianoaléxico), 0,2 g se añade seguido de iniciadores redox, hidroperóxido de t-butilo (solución al 1 % en agua) 0,4 g y sulfito de sodio (solución al 1 % en agua) 0,8 g. La polimerización permite emitir calor hasta aproximadamente 80 °C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. El polímero en gel se corta en piezas de aproximadamente 2 mm de tamaño y se seca en una corriente de aire caliente. El polímero seco se tritura en un polvo y se pasa a través de un tamiz de 75 micrómetros. El polvo recogido comprendía 95 % de un copolímero 70:30 de acrilamida:acrilato de sodio con 5 % de agua y se denomina posteriormente Producto D. Una muestra de Producto D se analiza por Microscopía Electrónica de Barrido y el tamaño de partícula varía entre 5 a 75 micrómetros. Las partículas tienen forma irregular; por lo tanto, el tamaño de partícula indicado es la dimensión más grande de las partículas.

Ejemplo 8 (comparativo): El Ejemplo 4 se repite, a excepción de que se usa el Polímero D, y con la excepción adicional, de que se usan distintas cantidades de DiDP y Producto D. La muestra de PVC se ensaya de la misma manera que se describe en el Ejemplo 4. La composición es la siguiente:

Homopolímero de suspensión de PVC:	45,1 partes en peso
Auxiliar de procesamiento:	2,7 partes en peso
Lubricante externo:	0,2 partes en peso
estabilizador Ca/Zn:	0,5 partes en peso
ESBO:	4,5 partes en peso
Diisodeciltalato:	28,9 partes en peso
Producto D:	18,1 partes en peso
(Total)	(100) partes en peso

Ejemplo 9 (comparativo): El Ejemplo 7 se repite, a excepción de que el polvo se obtiene tamizando a través de tamices de 90 micrómetros y 75 micrómetros, es decir, las fracciones están en el intervalo de 75 a 90 micrómetros. Este se denomina Producto E.

Ejemplo 10 (comparativo): El Ejemplo 8 se repite, a excepción de que se usa el Producto E.

Ejemplo 11 (Comparativo): El Ejemplo 7 se repite, a excepción de que el polvo se obtiene tamizando a través de tamices de 250 micrómetros y 150 micrómetros, es decir, las fracciones están en el intervalo de 150 a 250 micrómetros. Este se denomina Producto F.

Ejemplo 12 (comparativo): El Ejemplo 8 se repite, a excepción de que se usa el Producto F.

Resultados para ejemplos 4, 5, 6, 8, 10 y 12

Ejemplo	Muestra de Polímero Hidrófilo	VMD de Polímero Hidrófilo	% de Hinchamiento (en peso)	Retención de PVC de Polímero Hidrófilo
Ejemplo 4	Producto A (35 % de acrilato de sodio)	0,70 micrómetros	136,4	Bueno
Ejemplo 5	Producto B (50 % de acrilato de sodio)	0,72 micrómetros	145,8	Bueno
Ejemplo 6	Producto C (35 % acrilato de sodio)	2,97 micrómetros	24,0	Bueno
Ejemplo 8	Producto D	5 - 75 micrómetros*	5,6	Moderado
Ejemplo 10	Producto E	75 - 90 micrómetros*	5,4	Moderado a Malo
Ejemplo 12	Producto F	150 - 250 micrómetros*	3,8	Malo
* Tamaño de partícula no directamente comparable al tamaño de partícula de Productos A, B y C, pero sirve para ilustrar grandes diferencias.				

Ejemplo 13: Se prepara una fase acuosa del monómero a partir de acrilamida, 83,7 g, ácido acrílico, 34,6 g, hidróxido sódico, 19,2 g, agua, 138,9 g, solución de EDTA (40 % en agua) 0,4 g, y metileno bis acrilamida (solución al 0,2 % en agua) 3,5 g. Una fase oleosa se prepara a partir de Exxsol D100 45 g, Exxsol D40, 234,4 g, Span 80, 8,4 g, y un estabilizador polimérico (copolímero de metacrilato de estearilo:ácido metacrílico, solución al 23 % en Exxsol D40), 12,2 g. El monómero y las fases oleosas se mezclan entre sí usando un Homogenizador Silverson de tal manera que se forman gotitas acuosas de monómero con un tamaño promedio de menos de 2 micrómetros. Esta emulsión sin polimerizar se transfiere a un matraz de reacción de 1 l ajustado con entrada de nitrógeno, agitador y entradas de suministro de iniciador. Se aplica una purga de nitrógeno durante 30 minutos y se mantiene una cobertura de nitrógeno posteriormente. La temperatura de la emulsión sin polimerizar se ajusta a 20 °C. Se inicia la polimerización por la adición tanto de hidroperóxido de t-butilo como de metabisulfito de sodio. La polimerización permite aumentar libremente hasta aproximadamente 85 °C durante más de una hora. Después, se elimina el agua y Exxsol D40 de la emulsión por destilación al vacío usando un evaporador giratorio a 100 °C. Se añade un "activador" (invirtiendo tensioactivo, 3:2 Synperonic A4/Ethylan TU) en una relación de 5 g de activador hasta 100 g del producto destilado. El diámetro medio volumétrico (VMD) de la dispersión de fase inversa obtenida de esta manera es 1,0 micrómetros, según se mide por un Sympatec Helos 1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixel. La viscosidad de esta dispersión es 11500 cP usando un viscosímetro de Brookfield RVT, con husillo 6 a 20 rpm y a 20 °C.

El polímero se separa de la dispersión de fase inversa de la siguiente manera: 250 g de la dispersión anterior se mezclan con 100 g de un aceite pesado de parafina (Solvent Neutral® 150 de Cepsa). Esto se añade a tres litros de acetona agitada mecánicamente para mantener un buen vórtice por todas partes. Después de 2 minutos el agitador se apagó y los sólidos se dejaron asentar. El conjunto se filtró a través de un embudo de Buchner (ajustado con papel de filtro sin cenizas endurecido Whatman 541).

Los sólidos húmedos se secan, se trituran, se lavan con 750 ml de acetona recientemente destilada, se filtran y finalmente se secan en un horno asistido con ventilador de calor. Los sólidos secados de esta manera se descomponen usando una mano de mortero y un mortero para dar un polvo fluido y granulado. El producto final se analiza mediante Microscopía Electrónica de Barrido y se encontró que contenía agregados de partículas primarios. Los agregados se observan por ser inferiores a 200 micrómetros y las partículas primarias inferiores a 2

micrómetros.

Ejemplo 14: Una composición de caucho EPDM (monómero de etileno propileno dieno) se prepara que contiene 44,5 % en peso del polvo de polímero microparticulado del ejemplo 13, de acuerdo con la formulación a continuación.

EPDM	37,9 partes en peso
Negro carbón	11,4 partes en peso
Aceite de proceso	3,8 partes en peso
Peróxido	1,9 partes en peso
Activador	0,5 partes en peso
Polímero del ej. 13	44,5 partes en peso
(Total)	(100) partes en peso

- 5 El EPDM es Vistalon® 7000 (contenido de etileno de 71-74 % en peso, viscosidad de Mooney de 55-65 y tipo ENB de terpolímero) suministrado por Exxon Chemical. El negro carbón es FEF® N550. El aceite de proceso es Strukpar® 2280 (tipo parafínico). El peróxido es Perkadox® 14/40 (1,3-Bis-(terc butil-peroxi-isopropil) benceno). El activador es Activator®OC (trialilcianurato).

- 10 Se usa el siguiente método. Primero se añade caucho EPDM a una Mezcladora de Laboratorio Banbury de 1,57 litros (ajustada a 35 °C y presión dinámica de 430 kPa (60 psi)). El polvo del ejemplo 13 se añade en 3 etapas durante un periodo de 7 horas. Después de una hora adicional, se añade negro carbón, una hora más tarde el aceite de proceso y después, 2 horas más tarde la mezcla se tiende sobre un molino de dos rodillos de 22,86 cm x 45,72 cm (9" x 18") frío y limpio. Se añaden y mezclan totalmente el peróxido y el activador. Finalmente, la mezcla se refina pasando a través de una entrada estanca 6 veces. El compuesto se retira y se deja enfriar. La lámina se moldea después por compresión a 160 °C durante 69 minutos para dar una placa de 5 mm de grosor.

La placa se corta para exponer la superficie fresca, que se analiza por Microscopía Electrónica de Barrido. En la matriz del caucho están claramente visibles las micropartículas de polímero del polímero hidrófilo. Las partículas primarias ya no están en grandes agregados, sino que están presentes como partículas individuales.

- 20 Las muestras de 4 cm de largo x 2 cm de ancho se cortan de la placa de EPDM. Estas se sumergen por separado en botellas que contienen agua desionizada y se registra el aumento de peso después de un periodo de 20 días. A partir de este porcentaje, se calcula el hinchamiento en peso como se describe en el ej. 4 para ser 376 % después de 20 días.

Se halla que el caucho de EPDM sin ningún polímero hidrófilo tiene un hinchamiento cero.

REIVINDICACIONES

1. Una composición hinchable en agua que se puede obtener combinando un polímero termoplástico o elastomérico no hinchable en agua y un material hinchable en agua, que comprende

(a) del 5 al 70 % en peso de micropartículas de polímeros hidrófilos,

5 (b) del 30 al 95 % en peso de un polímero termoplástico insoluble en agua, resina o material elastomérico,

en el que las micropartículas de polímeros hidrófilos tienen un diámetro medio volumétrico de no más de 2 micrómetros (como se determina por la técnica de difracción láser usando un Sympatec Helos H1539 con lente R1 y sistema de dispersión Quixel).

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

3. Uso de la composición de la Reivindicación 1 para la fabricación de sellos.

4. Sellos que comprenden las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1.

15 5. Sellos de acuerdo con la reivindicación 4, donde el sello es un impermeabilizante hinchable, preferentemente un impermeabilizante de PVC o de caucho.