



324029

324029

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RAYONIER INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA PRODUCIR UNA ESTRUCTURA RELLENA PARA FINES DE CONSTRUCCION".

La presente invención se refiere al relleno químico de tierra, arena y otras formaciones de sólidos en partículas. Más en particular, se refiere a la formación in situ de estructuras del tipo de relleno químico, con resistencia y estabilidad perfeccionadas, dentro de tierra, arena y otras formaciones de naturaleza similar, estando compuestas dichas estructuras de relleno por los sólidos en partículas de la formación, y una composición formadora de gel. La invención proporciona un procedimiento para distribuir en una masa de un material sólido en par-

5

10



tículas una composición de relleno, formadora de gel, con
sistente esencialmente en un derivado polifenólico alcali
no de un material de origen vegetal, formaldehído, y un
catalizador metálico del grupo que consta de sales solu-
5 bles de cromo, hierro y aluminio.

Durante muchos años se han usado mezclas de ce-
mento y agua para estabilizar y reforzar formaciones de
tierra y arena, y aumentar así su capacidad para soportar
cargas, así como hacer estanco el flujo de agua o líqui-
10 dos en su interior, etc. Sin embargo, el relleno con ce-
mento, como se denomina este procedimiento, tiene limita-
ciones importantes en la práctica, causadas por las rela-
tivamente bajas velocidades de fraguado y curado, dificul-
tad de inyección en formaciones de tierra, y sensibilidad
15 al medio ambiente durante la inyección y fraguado. En con-
secuencia, las industrias de la construcción han estado
buscando activamente durante los últimos años un sistema
de relleno químico sin cemento, más flexible, para comple-
mentar y en algunos casos sustituir a los métodos de re-
20 lleno con cemento. Se han propuesto varios sistemas de re-
lleno químico sin cemento, tales como el sistema de gel,
complicado y relativamente caro, basado en polímeros de
acrilamida solubles en agua, y en el uso de diversos ti-
pos de resinas de fenol-formaldehído. Sin embargo, ningun-
25 no de estos sistemas propuestos ha conseguido hasta ahora
gran éxito comercial, debido a las estrictas propiedades
que ha de poseer tal sistema. Entre las más importantes
de estas propiedades se encuentran las siguientes: a) El
material que forma el sistema de relleno debe ser relati-
30 vamente barato, y se debe contar con suministros abundan-



tes, ya que la mayoría de los trabajos de relleno necesi-
tan grandes cantidades de tales materiales; b) Los materia-
les de relleno deben ser fácilmente solubles en agua a
las temperaturas ambientes formando soluciones no corrosi-
vas de viscosidad relativamente baja, para facilitar la
inyección en las formaciones de tierra y arena; c) El sis-
tema de relleno debe consolidar a los sólidos en partícu-
las de la formación de tierra, arena, etc., formando una
estructura estable y rígida, resistente al agua, de resis-
tencia sustancial; d) El tiempo de formación de la ante-
rior estructura sólida, tras la inyección de la solución
de relleno, debe ser relativamente corto, y se debe poder
controlar por completo a lo largo de un período de tiempo
bastante largo, para que se pueda situar de forma exacta
la estructura rellena dentro de la formación de tierra,
arena, etc.; e) La estructura rellena y la solución de re-
lleno, tanto antes como después de la inyección y solidi-
ficación, deben ser relativamente inertes y no tóxicas,
para evitar el riesgo de causar daños al personal trabaja-
dor, y de contaminar el área que rodea a la estructura re-
llena.

En la presente invención se ha descubierto y de-
sarrollado una nueva composición de relleno químico que
cumple con todos los requisitos anteriores. La invención
proporciona una composición de relleno químico cuyo uso
es relativamente barato; que tiene un amplio intervalo
controlable de tiempos de solidificación, comprendidos en-
tre uno o dos segundos y varias horas tras la inyección;
que es relativamente no tóxica y no corrosiva en todo mo-
mento; y que proporciona estructuras rellenas que son muy



resistentes, estables, resistentes al agua, y capaces de ser situadas con exactitud.

La presente invención comprende el descubrimien-
to de que una composición de relleno químico, de tres com-
ponentes, en forma de mezcla de soluciones acuosas de un
5 derivado polifenólico alcalino, soluble en agua y reactivo
con formaldehído, de corteza de árbol o de un tanino del
tipo de la catequina o condensado, formaldehído, y una sal
soluble de cromo, hierro o aluminio, gelifica a temperatura
10 ambiente cuando se inyecta en o se mezcla con formaciones
porosas de tierra, arena u otros sólidos en partículas,
formando dentro de ellas una estructura estable, resisten-
te al agua y de gran resistencia. También comprende el des-
cubrimiento de que por control cuidadoso de la cantidad re-
15 lativa de sal soluble de cromo, hierro o aluminio presente
en dicha mezcla, el tiempo de gelificación (es decir, el
tiempo de formación de la fase sólida de la estructura re-
llena) se puede controlar con exactitud, y se puede hacer
que tenga lugar a lo largo de un período de uno o dos se-
20 gundos a varias horas tras la inyección, tal como se desee,
para situarla eficazmente. Fue sorprendente el descubri-
miento de que una estructura rellena formada de la ante-
rior manera, con sólidos en partículas relativamente iner-
tes, y un gel que contiene hasta 75% de agua, es muy resis-
25 tente al agua y capaz de hacer estanco el flujo de cantida-
des sustanciales de agua, y además tiene resistencias que
se aproximan a las de una estructura de cemento curado.

Aunque probablemente se pueden usar fenoles pu-
ros para formar las estructuras de gel de la invención, su
30 coste relativamente alto los elimina en las aplicaciones



prácticas. Por tanto, los materiales polifenólicos preferi-
dos en la invención son los extractos alcalinos de cier-
tas cortezas de coníferas, o los extractos, neutros y al-
calinos, de catequina o tanino condensado, de quebracho,
5 mangle, mimosa y acacia australiana. En todos los casos,
para que sea útil, el material polifenólico ha de ser sus-
tancialmente soluble en soluciones alcalinas acuosas, a
las temperaturas ambientes; tener una reactividad con for-
maldehído igual al menos a 5, tal como se define más ade-
10 lante; y ser capaces de gelificarse rápidamente.

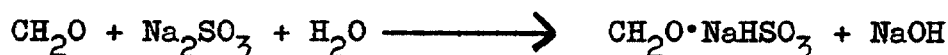
Se obtienen materiales polifenólicos adecuados
por extracción de cortezas de abeto occidental, abeto
Douglas, abeto blanco, abeto Sitka y pino amarillo meri-
dional (*Pinus echinata*, *taeda*, *caribaea*, *elliotti* y varie-
15 dad rígida de, *serotina*), con soluciones acuosas de hidró-
xidos sódico, amónico y potásico. Las temperaturas de ex-
tracción adecuadas están comprendidas entre la ambiente y
aproximadamente 185°C, y los tiempos de extracción entre
aproximadamente 15 y 240 min, según la concentración de
20 álcali y otras condiciones usadas. Se pueden preparar
unos materiales polifenólicos particularmente útiles a
partir de cortezas, por los métodos de la Patente U.S. nº
2.782.241, de Crosby, expedida el 19 de Febrero de 1957,
Patente U.S. nº 2.819.295, de Bock, expedida el 7 de Ene-
25 ro de 1958, y la Patente U.S. nº 2,823.223, de Gray, expe-
dida el 11 de Febrero de 1958. Cuando el material polifenó-
lico es un tanino vegetal, en vez de un extracto de corte-
za, solo se pueden usar catequina o taninos condensados,
tales como los extraídos del quebracho, mangle, mimosa y
30 acacia australiana. Los taninos gálicos o hidrolizables,



tales como los extraídos del castaño, mirobálano y dividivi no son utilizables, ya que no pueden gelificar satisfactoriamente bajo las condiciones de relleno. La utilidad de los taninos, como la de los extractos de corteza, se basa en una combinación de reactividad con formaldehído, rapidez de gelificación y solubilidad en soluciones alcalinas. La velocidad de gelificación es una propiedad inherente de los materiales polifenólicos, y depende de su constitución química, mientras que la reactividad con formaldehído se puede determinar por el siguiente ensayo:

En un vaso de 500 ml de mezcla bien una muestra, pesada con exactitud (aproximadamente 20 g) del material de corteza, y aproximadamente 300 ml de agua. Se ajusta a 9,5 el pH de la solución, añadiendo gota a gota hidróxido sódico o ácido clorhídrico, según sea necesario, al 5 a 10%. Después se pasa la solución, por lavado, a un matraz volumétrico de 500 ml, y se añaden 25 ml de formaldehído al 37%. Luego se añade agua hasta llegar a 500 ml.

Se hace una determinación en blanco o de control, añadiendo 25 ml de formaldehído al 37% a un matraz volumétrico de 500 ml, y diluyendo hasta este volumen con agua. Se añaden 5 ml de esta solución a 50 ml de agua y 10 ml de solución de sulfito sódico al 10%. Esta solución se titula a un pH igual a 9,5, con ácido clorhídrico 0,1 N. La reacción es la siguiente:



Por esta titulación se calcula la concentración inicial de formaldehído.

Después de 4 horas se saca una muestra de 5 ml de



la solución original, se diluye con 50 ml de agua, y se
ajusta a un pH igual a 7, con ácido clorhídrico 0,1 N. Se
añaden a esta solución 10 ml de solución de sulfito sódico
al 10%, y luego se titula con ácido clorhídrico 0,1 N
5 hasta un pH igual a 9,5. A partir de este valor se calcula
la cantidad de formaldehído que queda al cabo de 4 horas.

El formaldehído que se ha condensado con la corteza se determina restando el formaldehído hallado en la
10 muestra a las 4 horas del hallado en la experiencia en blanco. Se expresa como g de formaldehído por 100 g de material de corteza seco, exento de cenizas.

El anterior método para determinar formaldehído fue descrito por Lemme, Chem. Ztg., 27, 896 (1903).

15 En la siguiente tabla se indica la reactividad con formaldehído de algunos extractos alcalinos de corteza.

Especies	<u>Reactividades con formaldehído</u>	
	<u>Extracto con NaOH</u>	<u>Extracto con NH₃</u>
20 Abeto occidental	8,4	7,4
Abeto Douglas	6,4	6,6
Abeto Sitka	6,0	7,4
Abeto blanco	6,6	5,3
25 Pino amarillo meridional	6,0	7,5

En la práctica de la invención, un material polifenólico adecuado se dispersa en el agua suficiente para formar una solución al 15-40% en peso, y se ajusta el pH a de 7 a 12 (preferiblemente de 9 a 11) con cáustico o un álcali equivalente, tal como sea necesario. La cantidad de
30



álcali necesario para este fin (si se necesita) variará mucho con el material polifenólico usado. Por ejemplo, los extractos alcalinos de corteza se preparan normalmente de modo que contengan aproximadamente 20% de cáustico, y, por tanto, rara vez se necesitan adiciones para llevarlos al intervalo adecuado. Por otra parte, los extractos de tani-
5 no están frecuentemente en la zona ácida, y necesitarán tanto como de 20 a 25% de cáustico, basado en su peso, antes de que se disuelvan completamente y alcancen el pH deseado. La temperatura de la solución debe ser la ambiente
10 (preferiblemente entre 15 y 30°C), pero no es particularmente crítica. Si se hacen los ajustes adecuados, se pueden usar temperaturas algo fuera de este intervalo.

Para gelificar las anteriores soluciones polifenólicas alcalinas en una formación de tierra dada, en un
15 punto deseado y dentro de un tiempo deseado, se añaden en el momento de la inyección de 1 a 10% de formaldehído, basado en el peso del material polifenólico, y una cantidad cuidadosamente controlada de un ión metálico del grupo que
20 consta de cromo, hierro y aluminio. Se pueden añadir independientemente, como soluciones acuosas, o se puede disolver el ión metálico (en forma de una sal soluble) en la solución de formaldehído, antes del momento, y añadir los dos simultáneamente. En ambos casos se necesita un rápido e in
25 timo mezclado de la mezcla de tres componentes, justamente antes de o durante la inyección, para evitar la sobresaturación local del ión metálico en la solución, y su precipi
tación como hidróxido alcalino insoluble.

En las operaciones de relleno de tierras tiene
30 vital importancia el control exacto adecuado del período



de tiempo entre el mezclado de la solución de relleno, su
inyección en la formación, y el tiempo de gelificación,
para asegurar la localización adecuada de la mezcla de re-
lleno en la formación, para obtener la máxima utilidad. Es
5 te control de tiempos se realiza primordialmente por con-
trol de la cantidad de ión metálico catalítico añadido.
Cuando más ión metálico sea añadido, más rápida es la reac-
ción. Se ha hallado que el tiempo de gelificación se puede
variar a voluntad, desde unos pocos segundos hasta tanto
10 como varias horas, variando la cantidad de ión metálico
añadido, dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a 5%,
basado en el peso en seco del material polifenólico presen-
te en la solución de relleno en el momento de la inyección.
(Para la mayoría de las operaciones, este intervalo será
15 de aproximadamente 0,5 a 2,0%). Además de aumentar la ve-
locidad de gelificación, se ha hallado también que las
primeras resistencias desarrolladas en el gel y resisten-
cias de la estructura rellena, que están directamente re-
lacionadas con ella, aumentan proporcionalmente a la can-
20 tidad de ión metálico añadido, pero que las resistencias
finales no son afectadas de forma perceptible. Sin embar-
go, se han de evitar las cantidades excesivas de cataliza-
dor. No solo acortan el tiempo de gelificación, por debajo
de los límites útiles, sino que también tienen un efecto
25 adverso sobre las resistencias finales.

El formaldehído, tercer componente necesario pa-
ra la mezcla de relleno de tierra, en el momento de la in-
yección, debe estar presente en cantidad suficiente para
insolubilizar el material polifenólico en la solución,
30 con un pequeño exceso como factor de seguridad. Esto exi-

324029



girá aproximadamente de 1 a 10%, basado en el peso del material polifenólico, estando comprendido el intervalo preferido, para la mayoría de las operaciones, aproximadamente entre 2 y 5%. Se deben evitar los grandes excesos, ya que son caros, diluyen innecesariamente los geles a medida que se forman, y a menudo presentan importantes problemas de olor.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en más detalle.

10

Ejemplo 1

En este ejemplo se demuestra como el tiempo de gelificación y las primeras resistencias desarrolladas en el gel, y, por tanto, la resistencia de la estructura rellena, se pueden acelerar, de forma controlable, por adición de cantidades en aumento de ión cromo a mezclas de reacción alcalinas de polifenol-formaldehido recientemente preparadas.

A partir de corteza de abeto occidental se prepararon, de la siguiente forma, dos extractos alcalinos típicos de corteza, de material polifenólico, que tenían una reactividad con formaldehido mayor de 5.

Muestra A. En un autoclave provisto de agitador mecánico se cargó corteza abarquillada, amoníaco anhidro y agua, en relación correspondiente a 100 partes de corteza seca, 10 partes de amoníaco anhidro y el agua suficiente para llegar a una carga total de 670 partes. El autoclave se cerró herméticamente y se calentó rápidamente, con agitación, a 150°C, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min. Luego se abrió y descargó sobre un tamiz de 74 mi-



cras de abertura, y se comprimió el residuo sólido. Se halló por análisis que la solución de producto contenía 26,4 partes de sólidos disueltos. Se añadió una solución que contenía 5,28 partes de hidróxido sódico (20% sobre el peso de los sólidos disueltos de extracto de corteza), se concentró la mezcla a vacío, hasta un contenido de sólidos del 25%, y luego se secó por pulverización, formando un polvo fino, de color oscuro, que fluía libremente, con un rendimiento bruto de 31,7 partes, basado en el peso de la corteza usada.

Muestra B.- En un autoclave provisto de agitador mecánico se cargó corteza abarquillada, sosa cáustica y agua, en relación correspondiente a 100 partes de corteza seca, 9 partes de sosa cáustica y el agua suficiente para llegar a una carga total de 530 partes. La carga se calentó rápidamente a 100°C, con agitación, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min, y luego se descargó en un tamiz de 420 por 250 micras, y se comprimió el residuo sólido. La solución extraída se clarificó, se concentró a aproximadamente 30% de sólidos totales, por evaporación, y se secó por pulverización. Se obtuvo un polvo soluble en agua, de color oscuro, de material polifenólico alcalino, con un rendimiento bruto del 37%, basado en el peso de la corteza original.

Muestra C.- Fue una muestra comercial de extracto corriente de madera de quebracho.

Muestra D.- Fue una muestra comercial de tanino de corteza de mangle.

Con cada una de las muestras polifenólicas A a D se prepararon soluciones acuosas que tenían un contenido



total de sólidos igual al 25%, y un pH igual a 10 (ajustado con NaOH cuando fue necesario). A unas porciones de las soluciones se añadió 10% (en peso) de formaldehído, y cantidades variables de solución de sal de cromo, hierro y aluminio, como se indica en las tablas 1 y 2, y las mezclas se agitaron enérgica e íntimamente durante 10 seg. El formaldehído usado fue una solución comercial al 37%. La sal de cromo fue una solución al 20% de $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la de hierro fue una solución al 20% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, y la de aluminio una solución al 49% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Cada una de las porciones de muestra de ensayo se preparó en un recipiente que tenía una tapa de ajuste hermético, y, después del mezclado, se ensayaron el tiempo de gelificación y las resistencias de gelificación a los intervalos indicados. El tiempo de gelificación se tomó, arbitrariamente, como el tiempo pasado (desde la adición del ión metálico y el formaldehído) hasta que la solución se solidificó tanto que ya no se adhería a una varilla de vidrio introducida en ella (es decir, tenía una viscosidad mayor de 10.000 poises). También se usó un instrumento automático de control de tiempo de gelificación, disponible comercialmente, del tipo de inmersión, particularmente cuando se determinaron los tiempos de gelificación más largos. Las resistencias del gel se midieron usando un penetrómetro tipo Proctor, como se indica en el ensayo ASTM C-403-61T, para ensayar el fraguado de mezclas de hormigón.

Las determinaciones del tiempo de gelificación se tabulan en la Tabla 1, y las determinaciones de resistencia del gel en la Tabla 2.

324029



TABLA 1. Tiempo de gelificación, min.

Material polifenólico	Metal	% en peso de ión metálico añadido a la mezcla					
		0,00	0,56	1,12	1,68	2,23	3,35
Muestra A	Cromo	149	6	4	2	1,5	1
" B	"	300	12	5	3	2,5	1
" C	"	401	43	15	9	7	5
" D	"	30	7	5	4	3	2,5
		0,00	0,32	0,64	0,96	1,29	1,93
Muestra A	Hierro	---	20	5	2	1	0,25
" C	"	---	156	87	48	33	20
			0,04	0,08	0,16	0,24	
Muestra A	Aluminio	13	78	2	0,25	---	
" C	"			53	37	12	

324029



TABLA 2. Resistencia del gel, kg/cm²

Material polifenólico	Ión metálico, %	Penetrómetro, kg/cm ² , tres horas a 25°C				
		0,25	1	4	24	48
Muestra A	Cromo	0,00	0	0	0,78	1,06
" B	"	0,00	0	0	1,27	2,26
" C	"	0,00	0	0	9,9	17,6
" D	"	0,00	9,2	19,7	35,8	36,6
Muestra A	"	1,12	3,4	5,6	7,1	12,7
" B	"	1,12	2,6	4,4	6,9	11,3
" C	"	1,12	2,6	27,7	31	35,2
" D	"	1,12	22,6	33	37,3	37,3
Muestra A	"	1,68	4,36	6,3	11,3	14,1
" B	"	1,68	3,87	6,2	10,6	10,6
" C	"	1,68	19,7	26,7	32,4	33,7
" D	"	1,68	30,3	33,7	38,7	39,4
Muestra A	"	2,23	4,5	5,3	12	14,8
" B	"	2,23	4,43	6,3	10,6	10,6
" C	"	2,23	24,6	31,6	38	42,2
" D	"	2,23	33,1	33,1	33,8	33,1
Muestra A	"	3,25	4,22	3,94	5,65	13,4
" C	"	3,25	38	38	36,6	48,6
" D	"	3,25	33,7	33,7	29,6	36,6
Muestra A	Hierro	0,64	0,85	2,12	4,5	7,1
" A	"	0,96	1,76	3,66	5,21	9,9
" A	"	1,29	2,18	3,03	3,94	13,4
" A	"	1,93	1,06	1,2	1,55	1,48

324029



TABLA 2.- Resistencia del gel, kg/cm^2 (Continuación)

Material polifenólico	Ión metálico, %	Penetrómetro, kg/cm^2 , tras horas a 25°C				
		0,25	1	4	24	48
Muestra A	Aluminio	0,04	0	0,63	1,69	2,82
"	"	0,08	0,42	1,9	3,66	5,07
Muestra C	Hierro	0,64	0	2,26	25,3	38,0
"	"	0,96	0	3,17	28,9	46,5
"	"	1,29	0	4,57	29,6	46,5
"	"	1,93	0	6,8	25,3	31,7
Muestra C	Aluminio	0,04	0	3,95	17,6	33,0
"	"	0,08	0	5,28	26,0	40,8
"	"	0,16	0	4,57	23,2	31,7



Ejemplo **324029**

5 Se prepararon soluciones del extracto "B" de
corteza del Ejemplo 1, que tenían un pH igual a 10, una
temperatura de 25°C, y una concentración de extracto de
corteza, en peso, de 20 a 40%. Unas porciones de estas so-
luciones se gelificaron por tratamiento con formaldehído
al 10% en peso, y cantidades variables de ión cromo, usan-
do el método del Ejemplo 1. Los tiempos de gelificación y
propiedades de resistencia se indican en las Tablas 3 y 4,
10 y demuestran el efecto de la concentración de la solución
de polifenol.

TABLA 3

Concentración de extracto de corteza en solución

20%		25%		30%		40%	
% de ión metálico	Tiempo de gelificación, min.	% de ión metálico	Tiempo de gelificación, min.	% de ión metálico	Tiempo de gelificación, min.	% de ión metálico	Tiempo de gelificación, min.
0	928	0	300	0	96	0	16
0,7	22	0,56	12	0,46	5	0,35	2
1,4	10	1,12	5	0,93	3	0,70	1,5
2,1	5	1,68	3	1,40	2	1,05	1
2,9	3	2,23	2,5	1,86	1	1,40	0,5

324029



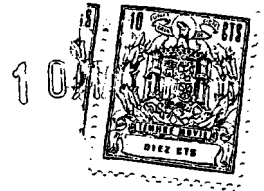


324029

TABLA 4

Polifenol		Penetrómetro, resistencias de gelificación, kg/cm ²											
Conc., %	% visco., poises	% de ión metálico		0,25		1		4		24		48	
		20	0,4	0	1,4	0	0	0	0,56	0	1,83	0	2,82
"	"	1,4	2,1	0	0,35	0,56	1,34	1,83	2,25	2,82	3,09	3,5	3,8
"	"	2,8	2,8	0,71	1,2	1,2	2,53	2,53	3,02	3,02	4,36	4,36	4,36
25	0,9	0	1,12	0	0,78	0	2,6	0	4,36	1,27	6,8	11,3	2,25
"	"	1,12	1,68	0,99	3,88	2,6	3,88	4,36	6,2	6,8	10,6	10,6	10,6
"	"	2,23	2,23	1,98	4,43	4,43	4,43	6,3	6,3	10,6	10,6	9,9	9,9
30	2,5	0	0,93	0	3,3	0	5,55	0,28	9,3	4,9	16,9	17,6	5,05
"	"	0,93	1,40	3,3	4,57	5,55	8,15	9,3	15,5	16,9	16,9	13,4	13,4
"	"	1,86	1,86	5,42	14,1	14,1	14,1	16,2	16,2	14,1	14,1	14,1	14,1
40	32	0	0,70	0	7,3	1,13	14,1	4,9	24,3	12,0	45,4	44,7	12,7
"	"	0,70	1,05	19,7	19,0	14,1	19,0	24,3	30,3	45,4	48,5	44,7	44,7
"	"	1,40	1,40	20,4	41,5	41,5	41,5	42,3	42,3	44,0	44,0	42,2	42,2

324029



Hay al menos tres factores a considerar cuando se selecciona una concentración óptima de material polifenólico, para su uso en un sistema de relleno. Para rellenar agregados bastos, tales como grava, huecos en formaciones rocosas, y cuando hay implicado un movimiento de agua, son ventajosas las viscosidades mayores, tales como de 2,5 a 32 poises. Sin embargo, tales mezclas de relleno de alta viscosidad no pueden ser bombeadas a formaciones más finas, tales como terrenos arcillosos, sin usar presiones excesivamente grandes, y, por tanto, tienen poca utilidad en tales casos. La viscosidad ha de ser preparada a la medida para el trabajo de relleno que se ha de hacer. En segundo lugar, el coste del relleno aumenta, evidentemente, al aumentar la concentración de material polifenólico en la solución de relleno. Algunas veces este puede ser un factor crítico, especialmente en trabajos de gran volumen. En tercer lugar, hay problemas para situar de forma adecuada el fluido de relleno en la formación, antes de que se gelifique, cuando se usan las concentraciones mayores. Como se muestra en la Tabla 3, por ejemplo, usando una concentración del 40%, el tiempo de gelificación desciende rápidamente a menos de 1 min. Con tiempos de gelificación tan cortos es difícil, a menudo, evitar dificultades de bombeo.

Una gran ventaja de aumentar la concentración de material polifenólico en las soluciones de relleno es la muy aguda elevación de la resistencia que se produce. Desde luego, ello era de esperar, ya que hay correspondientemente más producto químico y menos agua en el gel solidificado de la formación rellena.



Ejemplo 3

Como se ha indicado antes, el procedimiento de la invención se efectúa siempre en la zona alcalina, siendo el pH óptimo alrededor de 10, y el siguiente ejemplo ilustra el efecto de variar el pH.

Los diversos materiales polifenólicos difieren entre sí, respecto a sus propiedades de solubilidad y requisitos de alcalinidad para que haya una reacción óptima con formaldehído. En general, los extractos de corteza alcalinos (tal como se obtienen en el Ejemplo 1) son muy sensibles al pH, y tienen una reactividad óptima a un pH aproximadamente igual a 10. Algunos taninos son más tolerantes a los cambios de pH en el intervalo de 9 a 11, pero pueden requerir cantidades apreciables de álcali para producir soluciones de concentración apreciable. Por ejemplo, una solución al 40% de extracto de quebracho corriente requiere aproximadamente 10 partes de hidróxido sódico por 100 partes de extracto, para disolverse completamente a temperatura ambiente, mientras que una solución al 25% sólo requiere aproximadamente 2,5 partes. Sin embargo, incluso la solución al 25% es ópticamente reactiva cuando hay presentes de 5 a 10 partes de NaOH.

Se preparó una solución alcalina al 25% de extracto de quebracho, usando 2,5, 5, 10 y 20 partes de NaOH por 100 partes de quebracho, basadas en producto seco. Luego se trataron unas muestras de estas soluciones con formaldehído y cantidades variables de ión cromo, por los métodos del Ejemplo 1. Se determinaron los tiempos de gelificación y resistencias del gel a las 48 horas, y los resultados se registran en la Tabla 5.

324029



Análogamente, se prepararon soluciones al 25% del extracto de corteza, Muestra A, del Ejemplo 1, y se ajustó el pH a 9,5, 10,0 y 10,5, con NaOH. A partir de ellas se prepararon soluciones de relleno, usando 5% de formaldehído, sobre el peso de material polifenólico, y el ión ferroso indicado en la Tabla 6. Se determinaron los tiempos de gelificación y resistencias del gel, de es 5 tas muestras, que se indican en la Tabla 6.

10 M



324029

TABLA 5

Efecto de la alcalinidad sobre el tiempo de gelificación y la resistencia del gel, de mezclas de reacción de extracto alcalino de quebracho y formaldehído

Partes NaOH pH	5		10		20			
	2,5	8,5	9,3	10,2	11,4	11,4		
<u>Tiempo de gelificación, en min, y resistencias del gel, en kg/cm², a 25°C</u>								
% de ción cromo	Tiempo de gelifica- ción	Resisten- cia a las 48 horas	Tiempo de gelifica- ción	Resisten- cia a las 48 horas	Tiempo de gelifica- ción	Resisten- cia a las 48 horas		
0,00	686	1,97	198	12,7	250	8,1	1737	1,06
0,56	216	3,38	150	19,0	103	13,8	251	4,22
1,12	41	5,00	30	40,4	31	28,2	88	26,7
1,66	5	5,05	6	45,7	11	32,8	75	31,7

1 2 1

TABLA 6

Efecto de la alcalinidad sobre el tiempo de gelificación y resistencia del gel, de mezclas de reacción de extracto alcalino de corteza y formaldehído

pH	% de ión ferroso	Tiempo de gelificación, min	Penetrómetro, resistencias del gel, kg/cm ² (25°C)				
			0,25 horas	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas
9,5	0,00	37	0	0,42	0,42	1,76	3,17
"	0,64	2	0,63	1,55	2,96	5,35	5,50
"	0,96	0,75	1,13	1,97	3,38	5,50	5,35
"	1,27	0,5	1,20	1,97	2,88	4,36	4,43
10,0	0,00	121	0	0	0	1,27	1,69
"	0,64	8	0,42	0,71	2,04	5,05	7,75
"	0,96	3	1,27	1,83	3,44	12,0	13,7
"	1,27	2	1,27	2,11	3,44	12,0	13,4
10,5	0,00	230	0	0	0	0,99	1,97
"	0,64	14	0	0	1,20	4,15	4,92
"	0,96	7	0	0,71	2,18	5,35	6,6
"	1,27	4	0,21	1,69	3,38	5,90	6,4

324029



324029

102



Ejemplo 4

El formaldehído es uno de los tres componentes principales del sistema de relleno de la presente invención. El siguiente ejemplo ilustra su efecto sobre el tiempo de gelificación, resistencia de gel, y la resistencia de los geles al agua.

Se preparó una solución al 25% del extracto de quebracho (Muestra C. Ejemplo 1) que tenía un pH igual a 10,0. Su viscosidad fue igual a 0,9 poises a 25°C. Unas porciones de esta solución se trataron con 1,66% de ión cromo, y cantidades variables de formaldehído, correspondientes a de 1 a 10% de formaldehído, sobre el peso de material polifenólico, como se indica en las tablas siguientes. Tras mezclar durante 10 seg, igual que antes, las mezclas de reacción se usaron en determinaciones de tiempo de gelificación, o se inyectaron en arena fina, para obtener muestras saturadas de arena rellena, para ensayos.

El método usado en el relleno a presión fue el siguiente. Se taladró el fondo de un recipiente normal de plástico, practicando varios agujeros pequeños, y se adaptó un papel de filtro fino. Luego se añadió al recipiente de plástico, en cantidad aproximadamente 3 veces mayor que la de la solución de relleno a añadir, una calidad normalizada de arena fina de mortero, tamizada para obtener una fracción de 595 a 297 micras. Luego se situó el recipiente de plástico en un dispositivo de retención muy ajustado, en una celda de filtración a presión. Después se vertió la solución de relleno sobre la parte superior de la arena, y la celda se cerró inmediatamente y se aplicó aire a presión de 10,6 kg/cm². Se abrió brevemente una



válvula de estrangulación existente en el fondo de la cel
da, para permitir que escapara el aire del interior, y
luego se cerró, para proporcionar la presión de retorno,
para saturar completamente la arena, antes de la solidifi
5 cación de la solución de relleno. Se ensayó la resisten-
cia para resistir cargas de unas muestras preparadas de
esta forma, usando el ensayo del penetrómetro antes des-
crito (ASTM C-403-61T). Los resultados obtenidos se indi-
can en la Tabla 7.

10 Se ideó un ensayo de resistencia al agua, como
medio para determinar la resistencia de la estructura de
gel al hinchamiento, disolución, y otros fallos, en pre-
sencia de exceso de agua a 25°C. En este ensayo, unas mues
tras de geles que se habían envejecido durante 48 horas
15 en recipientes herméticamente cerrados se separaron cuida-
dosamente, se pesaron, y se sumergieron en al menos 10 vo-
lúmenes de agua durante 5 días. Al cabo de este tiempo se
determinó la pérdida o ganancia de peso, así como las re-
sistencias del gel o estructura rellena, usando el mismo
20 ensayo del penetrómetro. Se juzgó que el tanto por ciento
de la resistencia a las 48 horas que es conservado des-
pués del empapamiento es la estimación más significativa
de la resistencia al agua. En la Tabla 7 se incluyen algu-
nos valores pertinentes de resistencia al agua.

TABLA 7

Concentración de formaldehído, % en peso	Tiempo de gelificación, min	Resistencia al penetrómetro de arena rellena, kg/cm ² , tras horas a 25°C				Resistencia al agua, kg/cm ² , después de % de resistencia tras 48 horas de empapamiento			
		0,25	1	4	24		48		
10	13	47,5	141	169	204	184	134	73	
5	16	17,6	88	104	144	189	140	74	
2,5	20	17,9	33	40	91	109	122	100	
1,0	30	7,1	21,5	22,5	59	66	19,7	30	
0,0	No hubo gel	-----					-----	-----	-----

Nota: Todas las muestras que contenían formaldehído quedaron intactas tras el empapamiento, pero las que solo contenían 1,0% habían adsorbido el agua suficiente para que sus resistencias fueran perjudicadas de modo importante. Las que no tenían formaldehído se desintegraron.

324029





Ejemplo 5

En este ejemplo se ilustra más la utilidad del material de relleno, en su uso real.

5 Se usó extracto B de corteza, del Ejemplo 1, como solución al 25%, con pH igual a 10, como componente polifenólico de la solución de relleno. La viscosidad de la solución fue igual a 1,0 poises a 25°C. El segundo componente se preparó mezclando 7 partes de solución de formaldehido al 37% con 6 partes de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 20% por cada 100 partes de solución de polifenol a tratar. La mezcla de catalizador y formaldehido resultó ser estable a temperatura ambiente durante varias horas, y no se afectaron apreciablemente los resultados cuando se almacenó durante 2 días.

15 Se usaron cinco calidades de material de grava y arena, variando desde arena muy fina hasta grava fina, para determinar la medida en que la anterior solución de relleno penetraría cuando se catalizase de forma que solidificara en 2 ó 3 min. La arena contenía 50% de material de tamaño de partícula comprendido entre 297 y 149 micras, 20 30% entre 100 y 63 micras, y 11% de material menor de 63 micras. La arena de mortero contenía una fracción predominante de 297 a 149 micras, y 10% de material de tamaño más basto. Otros materiales se identifican por intervalos de 25 tamaños de tamiz. Estos materiales fueron rellenados a presión, como se describe en el Ejemplo 4. Los resultados se presentan en la Tabla 8.

30 Una segunda muestra de extracto B de corteza del Ejemplo 1 se preparó como solución al 20%, con pH igual a 10, y se trató con 2,5 partes de formaldehido y

324029



2,1 partes de ión cromo por 100 partes de extracto alcali
no de corteza. La viscosidad de esta solución fue de 0,4
poises, y el tiempo de gelificación fue de 6 min a 25°C.
Con esta solución se rellenó una arena fina, como se ha
5 descrito antes. Una muestra de este gel relleno, sometida
al ensayo de empapamiento con agua durante 5 días, antes
descrito, solo fue ligeramente afectada por el tratamiento,
y había ganado aproximadamente 6% en peso, por absorción
de agua, pero conservaba aún el 87% de la resistencia me
10 dia que mostró a las 24 horas, como se indica en la Tabla
9.

324029



TABLA 8

Relleno de estructura de arena y grava fina, usando una mezcla de reacción, catalizada, de polifosforato de sodio y formaldehído

Edad de la muestra cuando se ensayó, min	Resistencia al penetrómetro, kg/cm ²	
	Arena muy fina	Arena de mortero comercial
15	58	57
30	41	81,5
60	98	78
240	124	94,5
1440	163	114
		48,5
		60,5
		60
		101
		103,5
		41
		58,5
		66,5
		74,5
		114

324029



TABLA 9

Relleno de arena fina usando una mezcla de reacción, con 20% de sólidos totales, de polifenol alcalino y formaldehído, catalizada.

	<u>Edad de la muestra cuando se ensayó</u>	<u>Resistencia al penetrómetro, kg/cm²</u>
5	15 min	34,2
	30 min	55,2
	1 hora	98
	4 horas	119
10	24 horas	97,3
	24 horas	99
	24 horas	82
	24 horas	104
	24 horas	102
15	Media de 24 horas	97,3
	Empapamiento de 5 días en agua a 25°C	84

Ejemplo 6

20 Una de las ventajas del presente sistema de relleno es que la resistencia de la formación rellena continúa aumentando durante largo tiempo. Esto se muestra por el siguiente ejemplo. Para la mayoría de los fines, en el campo, la formación rellena debe tener una resistencia
 25 correspondiente a por lo menos 1,06 kg/cm² del gel puro componente de ella.

Una solución al 25% del extracto de corteza, Muestra B del ejemplo 1, se usó bajo las condiciones de reacción del Ejemplo 2, y dio los resultados registrados
 30 en la siguiente Tabla 10, cuando se determinaron las resistencias del gel tras períodos que se prolongaron hasta 240 días.

324029

10



TABLA 10

Efecto del envejecimiento sobre la resistencia del gel, de mezclas de reacción de polifenol alcali no y formaldehido

	0,00	0,56	1,12	1,68	2,20
% de ión Cr, basado en el peso del material polifenólico	0,00	0,56	1,12	1,68	2,20
Tiempo de gelificación, min	300	12	5	3	2,5
Resistencia del gel al penetró metro, kg/cm ² , tras 15 min	0	0	0,78	0,99	1,97
" 1 hora	0	0,63	2,61	3,87	4,43
" 4 horas	0	1,34	4,36	6,20	6,35
" 24 horas	1,27	3,94	6,90	10,6	10,6
" 48 horas	2,25	5,35	11,3	10,6	9,9
" 30 días	9,2	14,1	14,8	14,1	14,1
" 120 días	18,3	20,7	19,0	18,3	17,6
" 240 días	20,4	23,9	23,9	23,9	20,4

324029



Ejemplo 7

Se practicó un túnel de 1,83 m de diámetro a través de un estrato de arena y grava basta, inundadas de agua, en el Condado de Brunswick, New Jersey, a una profundidad de 4,9 m. La formación se relleno con una composición de la invención. El nivel hidrostático estaba a aproximadamente 61 cm de la superficie; la formación de túneles en este estrato no era factible sin relleno, y debido al estado del estrato no se podía usar relleno de cemento. La mezcla de relleno usada estaba compuesta por un derivado alcalino de corteza de abeto, preparado por el procedimiento del Ejemplo 1, B, (véase también la Patente U.S. nº 2.782.241, de Crosby, expedida en 19 de Febrero de 1957), formaldehido y catalizador de dicromato sódico dihidrato. El equipo usado para la preparación e inyección de la mezcla de relleno fue del tipo desarrollado para el relleno de cemento.

La mezcla de relleno se preparó en forma de dos soluciones, una consistente en el material polifenólico disuelto en agua, y la otra en una solución acuosa de catalizador y formaldehido, que se mezclaron entre sí, en la relación adecuada, en el momento de la inyección. La propia inyección se hizo con la lanza de relleno usual, con un diseño de centros a 92 cm en el área a excavar a las profundidades deseadas, estando todo basado en una secuencia de tiempo de gelificación de 30 seg, para el material de relleno.

Los componentes de la mezcla de relleno se prepararon de la siguiente forma: (a) El extracto de corteza (derivado polifenólico) se disolvió en agua fría, en can-



5 tidad de 45,4 kg de polvo seco por 155 litros de agua, formando una solución alcalina con un contenido de sólidos del 21,5%; (b) La solución de catalizador y formaldehído se preparó disolviendo dicromato sódico dihidrato en agua fría, en cantidad de 7,7 kg por 37,9 litros de agua, y añadiendo al mismo solución de formaldehído comercial, al 37%, en cantidad de 3,8 a 5,7 litros.

10 Las anteriores soluciones, cuando se mezclaron en el equipo de relleno, en el momento de la inyección, en cantidad de 378,5 litros de solución polifenólica por 37,9 litros de solución de catalizador y formaldehído, dieron un tiempo de gelificación inyectado de aproximadamente 30 seg, en el estrato indicado. La presión de retorno se desarrolló casi inmediatamente, indicando el eficaz desplazamiento de agua del estrato, y eficaz penetración.

15 Luego, dentro de los 30 min tras la inyección, la formación rellena quedó lo suficientemente estabilizada para poder efectuar la excavación sin muros de contención y sin que hubiera filtraciones, permitiendo así una rápida alternancia de las operaciones de inyección y excavación.

20 Se observó que las resistencias del gel puro que era extraído de la formación eran de 8,5 kg/cm² dentro de las 48 horas, y la resistencia de la estructura rellena, en el estrato relleno, fue mayor de 49,3 kg/cm² (límite superior del penetrómetro portátil de ensayos) en todos los

25 casos. En contraste con los resultados anteriores, en este estrato no se pudo usar el relleno con cemento. Los tiempos de curado de las estructuras rellenas de cemento, cuando se usó, fueron de más de varios días desde el momento de la inyección, e incluso así se necesitaron muros

30

324029

16



de contención, y la filtración de agua fué un problema.

En las tablas anteriores, cuando se relacionan tantos por ciento de metales, se ha de entender que representan los metales contenidos en las sales, y los iones metálicos son eficaces debido a la disociación de las sales y el estado iónico de los metales.

Las composiciones formadoras de gel de la invención se pueden usar para formar sistemas estables con diversos materiales sólidos y líquidos de desecho, tales como productos de desecho nucleares, medios de filtración y materiales similares.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de Mayo de 1.965, bajo el número 456.543, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento perfeccionado para producir una estructura rellena para fines de construcción, que comprende distribuir en una masa de material sólido en partículas una composición de relleno alcalina acuosa, formadora de gel, que consta esencialmente de una mezcla de material



polifenólico de origen vegetal del grupo consistente en taninos tipo catequina y condensados, y extractos alcalinos de corteza de coníferas; de 1 a 10% en peso de formaldehído, basado en el peso del material polifenólico; y un catalizador del grupo que consta de sales solubles en agua de cromo, hierro y aluminio, para catalizar la reacción de formación del gel.

10 2.- Procedimiento según el punto 1, en el que el material polifenólico es un extracto alcalino de cortezas de conífera, del grupo que consta de abeto accidental, abeto Douglas, abeto Sitka, abeto blanco y pino amarillo meridional, habiéndose preparado dicho extracto alcalino de cortezas por digestión de las cortezas en una solución acuosa alcalina, y separando la solución de extracto alcalino de cortezas.

15 3.- Procedimiento según el punto 1, en el que el material polifenólico es un extracto de tanino, del grupo que consta de quebracho, mangle, mimosa y acacia australiana, en una solución alcalina.

20 4.- Procedimiento según el punto 1, en el que el metal contenido en la sal varía de 0,1 a 5%, basado en el peso en seco del material polifenólico sólido, eligiéndose la cantidad de ión metálico de forma que se regule la velocidad de gelificación.

25 5.- Procedimiento perfeccionado para rellenar terrenos, que comprende inyectar en el terreno a estabilizar o reforzar una composición alcalina acuosa formadora de gel, consistente esencialmente en una mezcla de material polifenólico del grupo que consta de tanino de cate-

30

324029



5 quina y un extracto alcalino de cortezas de conífera, teniendo dicho material polifenólico una reactividad con formaldehído al menos igual al 5%; de 1 a 10% de formaldehído, basado en el peso del material polifenólico; y una
10 sal que proporciona a la composición un ión de un metal del grupo que consta de cromo, hierro y aluminio, y mezclas de ellos, para catalizar la reacción de formación de gel; mezclándose íntimamente tal composición antes de inyectarla en el terreno; estando proporcionado dicho ión metálico de forma que se efectúe la velocidad de gelificación.

6.- Procedimiento según el punto 5, en el que la concentración de sólidos formadores de gel, en la mezcla de relleno, varía hasta el 40% en peso.

15 7.- Procedimiento según el punto 5, en el que el material polifenólico es un tanino del grupo que consta de quebracho, mangle, mimosa y acacia australiana.

20 8.- Procedimiento según el punto 5, en el que el material polifenólico es un extracto alcalino de cortezas de una conífera del grupo que consta de abeto occidental, abeto Sitka, abeto blanco, abeto Douglas y pino meridional.

25 9.- Procedimiento según el punto 5, en el que el contenido de metal en la sal varía de 0,1 a 5%, basado en el peso en seco del material polifenólico.

10.- Procedimiento según el punto 5, en el que el formaldehído varía entre 1 y 10%, basado en el peso del material polifenólico.

30 11.- Procedimiento para preparar un gel en asociación con partículas sólidas, que comprende entremezclar

