



346277

B 01 F 17/04, 17/50, C 07 B 13/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE CEMENTATION COMPANY LIMITED

Residencia: Cementation House, 681 Mitcham Road,
CROYDON, Surrey, Inglaterra.

Enunciado: "UN METODO PARA RELLENAR UN TERRENO O UNA
MASA ROCOSA AGRIETADA".

Prioridad: de la solicitud de patente británica N°
49857/66 del 7 noviembre de 1.966.

R/G.



Esta invención se refiere a composiciones de relleno adecuadas para inyección en un terreno o masa rocosa agrietada con el fin de reducir la filtración de agua y/o de aportar una mayor fuerza cohesiva al terreno o masa rocosa agrietada.

5 Hace muchos años que se sabe que las lejías de sulfitos reaccionan con cromatos y dicromatos para formar geles. Las lejías de sulfitos, o licores de desecho de sulfito, son productos derivados de la sulfonación de la madera con una solución ácido sulfurosa de un bisulfito, y contiene como principal
10 constituyente ácido ligno-sulfónico como sal metálica, siendo el peso molecular medio del lignosulfonato, por lo general de aproximadamente 18.000. Las composiciones de relleno formadas por la mezcla de una solución acuosa de un lignosulfonato, por ejemplo en forma de lejía de sulfito, un cromato o dicromato soluble, una
15 sal de hierro o aluminio soluble, y potestativamente, un catalizador, son ya conocidas. Por otra parte, en nuestra Memoria de Patente del Reino Unido nº 1.028.456, se ha descrito una composición de relleno formada por la adición a una solución acuosa de un complejo de lignosulfonato de metal polivalente, solución que
20 tiene un valor pH de 9 a 13, de una cantidad de ácido persulfúrico o una sal soluble en agua, correspondiente, suficiente para reducir el pH de la solución a un valor situado entre los límites de 3 y 7, siendo tal el metal polivalente de dicho complejo de lignosulfonato que es capaz de formar con el ácido lignosulfónico un producto
25 insoluble a dicho valor pH entre 3 y 7.

Para rellenar terrenos o masas de roca que presenten una baja permeabilidad, resulta deseable el empleo de composiciones de baja viscosidad inicial, del orden de 5 centipoises o menos. En las composiciones de relleno del tipo descrito, la viscosidad
30 inicial de la composición de relleno y la resistencia del gel de



ella formado son determinadas en amplia medida por el tamaño molecular y las concentraciones del componente de lignosulfonato. La viscosidad de la composición de relleno determina el grado al cual puede introducirse en el suelo o masa rocosa que haya de tratarse.

5 Hemos descubierto ahora que la viscosidad de las composiciones de relleno contentivas de sulfonato puede reducirse sustancialmente para una concentración dada de lignosulfonato mediante el empleo de ciertos componentes de lignosulfonato de bajo peso molecular medio. Así, hemos podido comprobar que composiciones de
10 relleno formuladas con componentes a base de lignosulfonato de bajo peso molecular, obtenidas por la sulfonación de la especie botánica "gymnosperm" presentan viscosidades inferiores y resistencias superiores en la forma gelada y no superiores permeabilidades hidráulicas que las composiciones equivalentes formuladas con lignosulfonatos de peso molecular medio superior.
15

De conformidad con el presente invento, por consiguiente, se aporta aquí una composición de relleno contentiva de lignosulfonato en la que el lignosulfonato se deriva de una gimnosperma, por ejemplo abeto, y posee un bajo peso molecular medio de conjunto, dentro de los límites de 1.000 a 10.000 y una distribución del peso molecular (peso molecular medio) que da por lo menos un
20 30 % del lignosulfonato, en los límites de 1.000 a 10.000.

Las composiciones de relleno de la presente invención serán de particular utilidad en el tratamiento de terrenos que presenten una permeabilidad hidráulica no superior a 1 cm/seg., y en
25 el tratamiento de masas rocosas agrietadas que posean pasos capaces de dar curso al agua, y cuya dimensión menor no supera las 500 micras.

Hemos hallado además que mediante el empleo de los lignosulfonatos de una distribución de peso molecular tal que se halla
30



5 presente una proporción aún mayor de especies de peso molecular inferior, pueden obtenerse ventajosas disminuciones en las viscosidades del relleno, juntamente con más altas resistencias en las formas geladas. Se prefiere así que el lignosulfonato presente una distribución de peso molecular que ofrezca por lo menos un 50 % del lignosulfonato con un peso molecular medio por debajo de 10.000. Además, se prefiere que el peso molecular medio de conjunto se halle en el extremo más bajo de los indicados límites y que la distribución del peso molecular (peso molecular medio) muestre una alta proporción del lignosulfonato en el extremo inferior de los mencionados límites. Por ejemplo, en una forma estructural preferente de la presente invención, el lignosulfonato tiene un peso molecular medio total o de conjunto de 1.000 a 7.500 y una distribución del peso molecular que da un mínimo del 50 % del lignosulfonato en los límites seleccionados.

10 La composición de relleno puede ser, por ejemplo, del tipo que comprende un cromato o dicromato soluble en agua, una sal soluble en agua, de hierro o aluminio, y, potestativamente, un catalizador soluble en agua, composición que puede estar formada por mezcla, en presencia de agua, del lignosulfonato y la sal de hierro o de aluminio soluble en agua, y posterior adición a esta solución de otra solución que contenga la sal de cromato o de dicromato soluble en agua, junto con el catalizador si es que éste se emplea. De preferencia, tal composición de relleno comprenderá una solución acuosa contentiva, por 1000 cc de solución, de 60 a 360 g de lignosulfonato, de 0,9 a 3,0 átomos-gramo de cromo en forma de un cromato o dicromato amónico o de metal alcalino, de 0,075 a 0,300 moles-gramo de una sal de aluminio soluble en agua, y de 0,001 a 0,100 moles-gramo de un catalizador soluble en agua.

30 Puede ser también la composición de relleno del tipo



descrito en la memoria del Reino Unido nº 1.028.456, en cuyo caso las cantidades de los constituyentes de la composición de relleno utilizada serán las descritas en dicha memoria inglesa nº 1.028.456.

5 Los lignosulfonatos de bajo peso molecular utilizados en las composiciones de relleno de la presente invención pueden prepararse mediante fraccionamiento de lejías de sulfitos contentivas de lignosulfonatos de pesos moleculares medios de hasta 100.000 o más, de preferencia tratando una lejía de sulfito del tipo arriba mencionado, con una solución contentiva de bisulfitos inorgánicos, junto
10 con algo de SO_2 libre a temperatura y presión elevadas.

La preparación y las propiedades de las composiciones de relleno conforme a la invención quedarán descritas con mayor detalle y comparadas con composiciones de relleno similares en que se emplea un lignosulfonato, de tipo conocido, y de alto peso molecular medio,
15 en los Ejemplos que siguen. Los lignosulfonatos, de tipo conocido, de alto peso molecular medio que se utilizaron se expresan en los Ejemplos como MUESTRAS A y B, comprendiendo la MUESTRA A una lejía de sulfito líquida contentiva de un lignosulfonato de calcio que tiene un peso molecular medio de 19.000 y que contiene un total de 40 gms
20 de sólidos disueltos por 100 cc de solución, y la MUESTRA B un lignosulfonato cálcico sólido, en polvo, obtenido por desecación por pulverización de una solución de lejía de sulfito, cuyo componente lignosulfonato tiene un peso molecular medio de 19.000. Los lignosulfonatos de bajo peso molecular medio, utilizados en las composiciones de relleno con arreglo a la presente invención, se expresan en los Ejem-
25 plos como MUESTRAS C y D, y se prepararon como sigue:

MUESTRA C

A 89 cc de agua se le añadieron 17 gm de la MUESTRA B y a continuación 3 cc de dióxido sulfúrico líquido. Se calentó y
30 agitó la mezcla en un autoclave a 137 - 139°C, durante 4 1/2 horas.



El valor pH de la solución resultante fue de 0,7 y se ajustó a 4,3 por adición de hidróxido sódico. Se filtró la solución y se concentró bajo una presión reducida, de 12 mm. de mercurio, con lo que la solución final contenía 40 g. de sólidos disueltos en 100 cc. El componente lignosulfonato de esta solución presentaba un peso molecular medio de 9.500 y una distribución del peso molecular que ofrecía un 50 % por lo menos del lignosulfonato por debajo de un peso molecular medio de 9.250.

MUESTRA D

Una solución de lejía de sulfito cálcico (licor C.A. suministrado por Wargons A.B., Suecia), idéntica a la Muestra A, fue diluida hasta dar un contenido de sólidos de 25 g./100 cc. y se hizo pasar a una columna de resina trocadora de cationes, en forma sódica (Amberlite I.R.120). Se situaron 100 cc. de la lejía de sulfito sódico resultante (aproximadamente 25 g./100 cc.) en la parte alta de una columna, de 3,7 cm de diámetro y 20 cm de largo, contentiva de dietilaminoetil-celulosa, suministrada por Reeve Angel Co. Ltd. Se lavó la columna con agua hasta que dejó de observarse toda coloración en los lavados. Se lavó después la columna con hidróxido sódico 0,2N. De este modo, se recuperó de la columna un lignosulfonato de bajo peso molecular medio. Se pasó la solución a una columna trocadora de iones en forma de hidrógeno (Amberlite I.R 120 (H)) y se ajustó el valor pH del efluente a pH 6,8 con solución de hidróxido sódico 1N. Se concentró esta solución a una presión reducida y después se desecó por congelación, dando 11 g. de un sólido pardo. Este sólido pardo fue fraccionado después con respecto a su peso molecular de la siguiente manera:

Se llenó un cilindro de vidrio, de 3,7 cm de diámetro y 40 cm de longitud, con "Sephadex" G,50, un dextrano de enlace en cruz que expende Pharmacia A.B., de Suecia. Se introdujo después



una muestra de 20 cc. de una solución contentiva de 3 g. del sólido pardo arriba indicado. Se eluyó a continuación la columna con 0,1 M de cloruro de sodio a 0,4 cc/min. Se recogió una fracción del material eluido (30 cc.) después de haber pasado a la columna 345 cc. del eluente. Se concentró esta fracción bajo presión reducida, de modo que la solución pasó a contener 15 gm en 100 cc. Se colocó la muestra en una columna Sephadex G.25, de 2,5 cm de diámetro y 40 cm de longitud. El eluente fue hidróxido amónico 0,1N saturado con tolueno, a un grado de flujo de 0,5 cc/min. Se recogió una fracción de 15 cc del material eluido después de que pasaron por la columna 160 cc del eluente. Esta fracción estaba exenta de cloruro sódico. Se extrayeron el hidróxido amónico y el tolueno bajo una presión reducida y se desecó en congelación el lignosulfonato fraccionado. La fracción de lignosulfonato tenía un peso molecular medio, Mn, de 6.000 y una distribución de peso molecular que daba por lo menos un 50 % del lignosulfonato por debajo de un peso molecular medio de 10.000.

EJEMPLO 1

Se estableció como sigue una composición de relleno:

A 100 cc de una solución de la MUESTRA B (40 gm en 100 cc) se le añadieron 20 cc de una solución de cloruro de aluminio hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 36,2 grms por 100 cc de solución). Se añadieron a esta mezcla 30 cc de agua y 50 cc de una solución de dicromato sódico ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9,9 grms. en 100 cc de solución). La viscosidad inicial de esta composición de relleno a 20°C fue de 2,95 cp. La composición de relleno geló tras 190 minutos a 20°C.

Por comparación, se estableció otra composición de relleno, como sigue:

A 100 cc de la MUESTRA C se le añadieron 20 cc de una solución de cloruro de aluminio hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 36,2 grms en



100 cc de solución). A esta mezcla se le añadieron 30 cc de agua y 50 cc de una solución de dicromato sódico ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9,9 grms en 100 cc de solución). La viscosidad inicial de esta composición de relleno a 20°C fue de 2,35 cp, lo que representa, cuando se permite la contribución del disolvente en la viscosidad, esto es, el agua, una disminución en la viscosidad de aproximadamente un 30 %. La composición de relleno geló después de 170 minutos a 20°C.

Muestras idénticas de arena, cuando se trataron con las composiciones de relleno preparadas según queda dicho, presentaron las mismas resistencias a la compresión sin límites físicos.

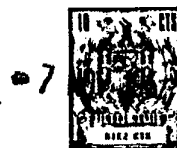
EJEMPLO 2

Se estableció una composición de relleno como sigue:

A 200 cc de una solución de la MUESTRA B (40 gm en 100 cc) se le añadieron, por este orden, 22,3 grms de cloruro amónico (NH_4Cl), 22,3 grms. de cloruro crómico hidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 3,56 grms. de ácido adípico. Se disolvieron los sólidos mediante agitación. A la solución resultante se le añadieron 28 cc de una solución concentrada de amoníaco (s.g. 0,88). Se formó un precipitado, que volvió a disolverse agitando. A esta solución, se le añadieron 20 mls de una solución de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5,0 grms en 100 cc de solución) y 40 mls de una solución de persulfato amónico (50,0 grms. en 100 cc de solución).

La viscosidad inicial de esta composición de relleno fue de 4,7 cp a 20°C.

Se utilizó esta composición de relleno para formar una muestra de arena combinada con la misma, de forma cilíndrica (1,5 pulgada de diámetro y 3 pulgadas de largo -38,10 x 76,20 mm-) utilizándose arena fina (Buckland fina 50 suministrada por Bucklands Sand & Silica Co. Ltd., Reigate Heath, Reigate, Surrey). Se preparó la muestra añadiéndose arena a un molde cilíndrico vibratorio (de 4



pulgadas de largo y 1 1/2 pulgada de diámetro interno - 101,6 x 38,10 mm -) que contenía aproximadamente 35 cc de la composición de relleno recién preparada. Tras dos semanas de reposo a una humedad relativa del 100 %, se sacó la muestra del molde y se redujo a una longitud de 3 pulgadas (76,20 mm), La resistencia a la presión sin limitación física de esta muestra fue de 72 libras por pulgada cuadrada (5,06211 kg por cm^2).

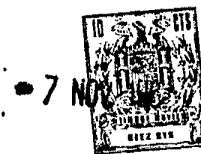
Para establecer una comparación, se preparó otra composición de relleno, utilizándose las mismas cantidades y procedimiento descritos más arriba, pero sustituyéndose la MUESTRA B por la MUESTRA C. La viscosidad inicial de la composición de relleno preparada empleando la MUESTRA C fue de 3,6 op., lo cual representa, cuando se permite la contribución del disolvente a la viscosidad, esto es, del agua, una disminución en la viscosidad de aproximadamente un 30 %. La resistencia a la compresión, sin limitaciones físicas, de una muestra de arena, utilizándose esta composición de relleno, fue de 121 libras por pulgada cuadrada (8,507 kg por cm^2).

EJEMPLO 3

Se estableció una composición de relleno como sigue:

A 100 cc de la MUESTRA A se le añadieron 20 cc de una solución de cloruro de aluminio hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 36,2 g por 100 cc de solución). A la solución resultante se le añadieron 80 cc de una solución de dicromato sódico ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9,9 g en 100 cc de solución). Se vertió la composición de relleno resultante en un molde cilíndrico que tenía 1,2 cm de diámetro y 0,3 cm de grueso. Después de un reposo de 2 semanas a una humedad relativa del 100 % se sacó la muestra del molde y se midió la relación esfuerzo/carga en compresión sin límites físicos. El módulo de compresión géllica de esta composición fue de 3,7 x 10^5 dinas/ cm^2 .

Para establecer una comparación, se procedió a efectuar una

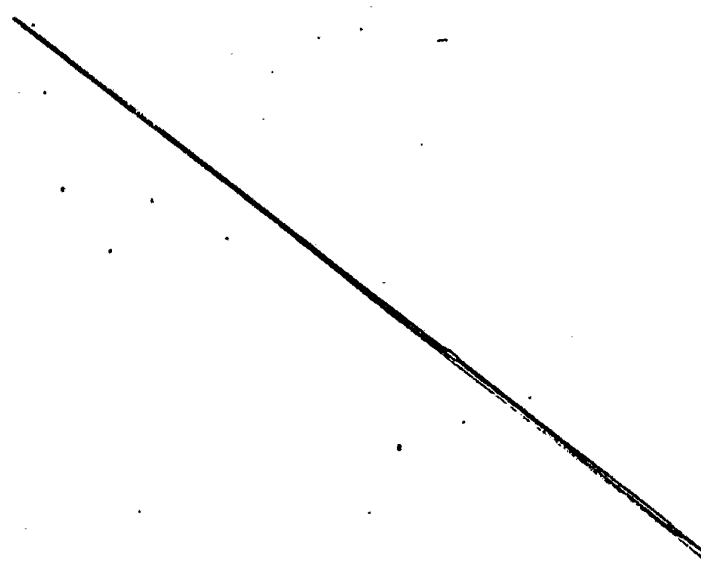


composición de relleno como sigue:

5 A 100 cc de una solución de la MUESTRA D (contentiva de 24 g por 100 cc) se le añadieron 20 cc de una solución de cloruro de aluminio hidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 36,2 g/100 cc de solución) y 80 cc de una solución de dicromato sódico ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 9,9 g/100 cc). Se vertió la composición de relleno resultante en un molde cilíndrico que tenía 1,2 cm de diámetro y 0,3 cm de largo y se dejó durante 2 semanas en reposo, a una humedad relativa del 100 %. El módulo de compresión géllica de esta composición fue de 10 $6,2 \times 10^6$ dinas/cm². La viscosidad inicial de la composición de relleno utilizándose la MUESTRA D fue de por lo menos un 30 % menos que la de la composición de relleno en que se empleó la MUESTRA A, cuando se permitió la contribución del agua a la viscosidad.

15 Las composiciones de relleno del presente invento pueden inyectarse en un terreno o masa rocosa con fisuras, en forma conocida.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes





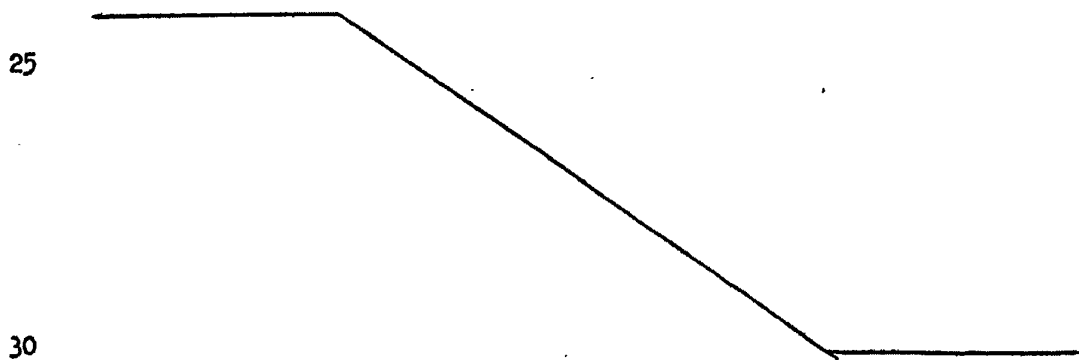
REIVINDICACIONES

1. Un método para rellenar un terreno o una masa rocosa agrietada, caracterizado por el hecho de que se inyecta en el terreno o en la masa rocosa agrietada una composición de relleno conten-
5 tiva de un lignosulfonato que se deriva de una gimnosperma y que posee un bajo peso molecular medio total, de entre 1.000 y 10.000 y una distribución de peso molecular (peso molecular medio) que presenta por lo menos un 30% del lignosulfonato, de 1.000 a 10.000.

2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por
10 el hecho de que el lignosulfonato tiene una distribución de peso molecular que presenta por lo menos un 50% del lignosulfonato con un peso molecular medio inferior a 10.000.

3. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracteri-
zado por el hecho de que la composición de relleno comprende una solu-
15 ción acuosa contentiva, por 100 cc de solución, de 60 a 360 g de dicho lignosulfonato con un peso molecular medio total bajo, de 0,9 a 3,0 átomos-gramo de cromo en forma de un cromato o dicromato de metal alcalino o amonio, de 0,075 a 0,300 moles-gramo de una sal de aluminio soluble en agua, y de 0,001 a 0,100 moles-gramo de un catalizador
20 soluble en agua.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA RELLENAR UN TERRENO O UNA MASA ROCOSA AGRIETADA".





Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 noviembre 1.967

BERNARDO UNGRIA
p.p.

5

10

15

20

25

30