

377424

-18



SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>h</u>

P.- 44.257
1508-F
VG/MLF
Durkee M3258

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de ITT INDUSTRIES INC.

entidad norteamericana

con domicilio en 320 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CEMENTAR UTILIZANDO UN PO-
LIOL DE HIDROXIDO DE HIERRO"

(Clase Internacional C08h)

9-4-73



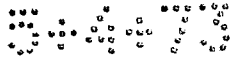
La cementación química en una técnica para tratar, tierra, arena, grava y otras formaciones porosas de sólidos en forma de partículas con un agente líquido que se solidifica formando un gel y actúa para sellar y reforzar dichas formaciones. El control de las propiedades del agente cementador, tanto en forma líquida como en forma de gel, es importante para que dicho agente cementador pueda colocarse adecuadamente en la formación de un gel en un intervalo de tiempo que se pueda predecir y que permanezca en una estructura cementada que tenga una rigidez y duración predecible. La aplicación de cementación química se hace normalmente utilizando un sistema de dos bombas y una aplicación en el que dos componentes líquidos que tienen un material estructural reactivo para la formación de gel y una solución de un agente para fraguarse se llevan juntos y se mezclan inmediatamente antes de la inyección en la formación porosa particular que se está cementando. Es esencial que los dos componentes líquidos sean compatibles de forma que la mezcla de un líquido cementador completamente homogéneo.

Los sistemas cementadores descritos en la patente de Estados Unidos número 3,391,542 de Harrick et al está basada en el uso de materiales polifenólicos solubles en el agua extraídos de fuentes vegetativas tales



coio cortezas de árboles y madera. En el proceso de cementación, estos materiales polifenólicos se disuelven en agua y se combinan con formaldehído y algunas sales de metales pesados solubles en el agua que, después de un período corto y predecible, se convierten en complejos de gel pesados de peso molecular elevado que son sustancialmente insolubles en agua, aunque se retenga el agua en las estructuras de los gel.

Se ha visto que cuando se utiliza una sal de hierro soluble en el agua en el proceso de cementación descrito en la patente americana número 3.391.542, y cuando la sal de hierro antes de su uso en ésta, reacciona primero en una solución acuosa con una mezcla de polyol (como se describe más tarde), para formar un complejo polyol de hidróxido de hierro, la estructura cementada resultante tendrá una resistencia inesperadamente más alta que la que se consigue con el proceso antes mencionado. Además, la conversión de la sal de hierro en el complejo polyol de hidróxido de hierro produce una composición de cementación que tiene unas propiedades de penetración mejoradas y un tiempo de formación de gel más fácilmente predecible. La inclusión de arcilla en la composición cementadora se ha visto que era particularmente conveniente. La razón de estos resultados sorprendentemente mejoras no se comprende total-



-1 SE



mente.

La composición cementadora utilizada de acuerdo con el presente invento es una composición acuosa alcalina que forma gel que comprende una mezcla de

5 (a) un material polifenólico vegetativo del grupo que consiste en extractos alcalinos acuosos de cortezas de árboles coníferos, taninos extraídos y condensados y las mezclas de los dos, (b) de 1 a 10 en porcentaje de peso de formaldehído basado en el peso seco de material

10 polifenólico y (c) un complejo polyol de hidróxido de hierro como se describe más tarde. También puede incluirse arcilla. Generalmente la relación de material polifenólico a arcilla puede ser de 1:5 a 5:1 en peso.

En nuestro invento, el material polifenólico, para que sea útil, debe ser sustancialmente soluble en soluciones acuosas alcalinas a la temperatura ambiente, tener una reactividad de formaldehído de por lo menos 5 como se define más tarde, y ser capaz de una transformación en gel controlable, rápidamente. Las

20 cortezas polifenólicas adecuadas se obtienen por la extracción de la corteza del abeto picea occidental, el abeto Douglas, el abeto blanco, el abeto negro Sitka y el pino amarillo meridional (Pinus Echinata, taeda, caribea, elliotti y rigida var. serotina) árboles con so-

25 luciones acuosas de hidróxidos de sodio, amonio y po-

25-8-72

- 4 - 377424



tasio a temperaturas que van de la temperatura ambiente a alrededor de 185°C de alrededor de 240 a 15 minutos. Los materiales polifenólicos particularmente útiles pueden prepararse con las cortezas precedentes según los métodos de la patente americana número 2.782.241 de Gray y Crosby presentada el 19 de Febrero de 1.957, la patente americana número 2.819.295, de Steinberg y Gray presentada el 7 de enero de 1.958 y la patente americana número 2.823.223 presentada el 11 de febrero de 1.958.

10 Cuando el material polifenólico es un tanino vegetal solamente son utilizables los taninos condensados como los obtenidos de las maderas y cortezas del Quebracho, mangie, mimosa, zarzo y eucaliptus. Los taninos Gallohidrolizables tales como los extraídos del castaño, Myrobalan y Divi-Divi no lo son pues no pueden convertirse satisfactoriamente en gels en condiciones de cementación.

15 Finalmente, se ha visto que las mezclas de cortezas polifenólicas y de taninos vegetales son particularmente útiles y son preferibles para muchas aplicaciones.

20 Como se ha indicado previamente, la utilidad de los materiales polifenólicos en el invento, sin tener en cuenta su origen, está basada en una combinación de reactivo de formaldehído, velocidad para

5-1 SE



convertirse en gel, el tiempo de gel y la fortaleza y solubilidad en soluciones alcalinas. La proporción de gel y el tiempo de gel para estos materiales depende de la constitución química y está referido a la reactividad de formaldehído que puede determinarse con la siguiente prueba.

En un vaso de 500 ml, una muestra cuidadosamente pesada (alrededor de 20 g) de material polifenólico y de aproximadamente 300 ml de agua se mezclan bien. El pH de la solución se ajusta a 9,5 añadiendo a gotas 5-10% de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico, según se requiera. La solución se lava entonces en un frasco volumétrico de 500 ml y se añaden 25 ml de formaldehído al 37%. Se añade agua hasta llegar a los 500 ml.

Se hace una determinación añadiendo 25 ml de formaldehído al 37 por ciento en un frasco volumétrico de 500 ml y diluyéndolo hasta este volumen con agua. Cinco ml de esta solución se añaden a 50 ml de agua y 10 ml de una solución de sulfito de sodio al 10 por ciento. Esta solución se lleva a un pH de 9,5 con ácido hidrociorhídrico 0,1N. A esta solución se añaden 10 ml de sulfito de sodio al 10 por ciento y luego se gradúa con ácido hidrociorhídrico 0,1 N a un pH de 9,5. Para este valor se calcula la cantidad de formaldehído que queda



después de cuatro horas.

El formaldehído que se ha condensado con el material polifenólico se determina restando formaldehído encontrado en la muestra de cuatro horas del que
5 había inicialmente. Esto se expresa en gramos de formaldehído por 100 g de material polifenólico seco sin cenizas.

El método precedente de determinar el formaldehído fué descrito por Lemme, Chem. Ztg. 27, 896
10 (1903).

La tabla siguiente da la relación de algunas reacciones de formaldehído representativas para extractos de cortezas alcalinas obtenidas por los métodos descritos en la patente americana antes mencionada
15 número 2.784.241 (primera columna) y la patente americana número 2.819.295 (segunda columna). Los materiales de tanido adecuados tienen unas reactividades de formaldehído similares.

20

25

26-8-72

- 7 -

377424



Reactividades de
formaldehido

	Especies de cor- tezas	NaOH	NH ₃
5	Abeto occidental	8,4	7,4
	Abeto Douglas	6,4	6,6
	Abeto Sitka	6,0	5,3
	Abeto blanco	6,6	5,3
10	Pino amarillo me- ridional	6,6	7,5

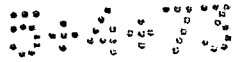
En la práctica del invento, se dispersa un material polifenólico adecuado en agua suficiente para formar una solución de un 5 a un 40 por ciento en peso y el pH se ajusta (si es necesario) para que esté entre 7 y 12 (preferiblemente entre 9 y 11) con hidróxido de sodio u otro alcali equivalente. La cantidad de alcali necesitado para este propósito (en caso de que se necesita alguno) variará ampliamente según el material polifenólico empleado. Los extractos de cortezas alcalinas, por ejemplo, contienen normalmente alcali residual de su preparación y consecuentemente solo requieren alcali adicional para ponerlos en el margen de pH adecuado. Por otra parte, los extractos



de tanino son frecuentemente ácidos y precisarán hasta el 20 ó 25% en peso de hidróxido de sodio antes de que se disuelvan completamente y alcancen el pH deseado. La temperatura de la solución debe ser la temperatura ambiente (preferentemente entre 15 y 30°C) pero la temperatura exacta no es crítica. Si se hacen los ajustes adecuados pueden utilizarse temperaturas algo más altas.

Para alcanzar una formación adecuada de gel "in situ" del material alcalino polifenólico precedente en una tierra, arena, grava u otra formación porosa en forma de partículas dada en un sitio deseado y dentro de un tiempo deseado se añaden del 1 al 10 por ciento de formaldehído en peso del material polifenólico y una cantidad cuidadosamente controlada de complejo polyol de hidróxido de hierro en el momento de la inyección. Pueden añadirse como soluciones acuosas separadas a la solución de polifenólicos o el complejo hidróxido polyol de hierro puede mezclarse con solución de formaldehído antes y añadirse las dos simultáneamente. En cualquier caso, es esencial la mezcla rápida y total de los tres componentes inmediatamente antes o durante el proceso de inyección.

En las operaciones de cementación de tierras, es de vital importancia un control muy preciso



- 1 SE



del espacio de tiempo entre la mezcla de los tres componentes de la solución cementadora y el tiempo de gel, para un emplazamiento adecuado en la formación terrena para asegurar una máxima utilidad. Aunque las variaciones de la concentración del material polifenólico y del formaldehído afectan al tiempo del gel, el control primario de este factor se consigue con el control de la cantidad de complejo hidróxido-polyol de hierro que se añade. Para una solución cementadora dada, cuanto más complejo de hidróxido-polyol de hierro se añada, más corto es el tiempo de gel. Hemos visto que los tiempos de gel pueden variarse a voluntad desde unos pocos minutos hasta varias horas variando el hidróxido-polyol de hierro añadido dentro del margen del 0,1 al 10 por ciento basados en el análisis del hierro del agente de fraguado, o calculado del peso de la sal de hierro soluble en agua utilizada en su formación y basados en el peso en seco del material polifenólico del cemento. (Para la mayoría de las operaciones, el contenido preferido de hierro variará del 0,5 al 3,0 por ciento). Además, para aumentar el grado de conversión en gel y para reducir el tiempo de gel, se ha visto también que las primeras resistencias de gel y de las estructuras cementadas que están directamente relacionadas aumentan también proporcionalmente a medida que aumenta el ión metálico

25-8-72

- 10 -

377424



que se añade. Las resistencias finales no están perceptiblemente afectadas puesto que la resistencia final depende de la reacción completa con formaldehído. Deben evitarse, sin embargo, unas cantidades excesivas de material hidróxido-polyol de hierro. Un excesivo agente para fraguar de hidróxido-polyol de hierro no solo reduce el tiempo de gel a un valor que está por debajo de los límites útiles, sino que tiene también un efecto adverso en la fortaleza final de la estructura cementada. Básicamente la misma composición que se describe en la patente americana número 3.391.542 puede utilizarse en el presente invento excepto en que se utiliza un complejo de hidróxido-polyol de hierro soluble en el agua para sustituir a la sal de hierro soluble en agua. Como se ha dicho antes, también puede incorporarse ventajosamente arcilla a la mezcla.

En el presente invento, el término "polyol" se utiliza como sinónimo de "mezcla plihidróxida". Más específicamente se define como azúcares monoméricos, polímeros de azúcar de bajo peso molecular y sus derivados tales como alcoholes de azúcar, ácidos de azúcar y glicósidos y similares. Ejemplos de polyols adecuados son la sacarosa, la glucosa, mannose, mannitol, sorbito, pentaerythritol, ácido glucónico, y ácido glucoheptónico, entre los productos quími-



cos puros más comunes. Los ejemplos de mezclas polyol comprenden el producto producido por la hidrogenación de azúcares vendidos por la Atlas Chemical Industries con la marca "Sutro", las mezclas de azúcar y polisacarinas extraídas de las fibras de madera vapor y agua bajo alta presión y temperatura y vendidas por Mansoni-te Corporation con la marca "Masonex", los hidro-ácidos extraídos de la fibra de madera durante la refinera con álcalis calientes, la mezcla de azúcar y polisacari-
 5 carinas extraídas de las madera durante la etapa de pre-
 10 hidrólisis selectiva de los procedimientos para la obtención de pulpa de madera, la mezcla de azúcares de madera esencialmente monoméricos obtenidos por hidrólisis de los materiales precedentes y los derivados del carboxyl de los azúcares de madera producidos por
 15 reacción con cianido de sodio e hidrólisis.

La preparación del componente hidróxido-polyol de hierro objeto de este invento puede hacerse de varias formas conocidas por los especializados en estas técnicas. Estas comprenden la separación de un hidróxido ferroso recién preparado y precipitado, su lavado para quitar los electrolitos y la combinación posterior del hidróxido ferroso purificado con una mezcla de polyol en solución acuosa en varias proporciones moleculares y en varias concentraciones. Alternamente



tivamente puede disolverse el polyol en solución alcali-
na acuosa y se añade la sal de hierro en las mismas pro-
porciones o la solución de sal de hierro puede mezclar-
se con solución acuosa alcalina y añadirse el polyol.

5 Se prepara ventajosamente haciendo reaccionar una parte
de sal de hierro soluble tal como el sulfato ferroso
con de 0,5 a 5 partes de polyol como se ha descrito en
una solución acuosa a la temperatura ambiente. El pH
10 de la solución se ajusta entonces entre el 8 y el 12
por ciento, y preferentemente entre el 9,5 y el 11,5
por ciento utilizando un álcali si fuera necesario. El
orden de la adición no es particularmente crítico. La
sal de hierro preferida es el sulfato ferroso, pero pue-
den utilizarse otras sales de hierro solubles en el
15 agua tales como el cloruro ferroso y férrico, el ni-
trato ferroso y férrico, el acetato ferroso y férrico,
etc. Cualquiera de los materiales alcalinos utilizados
comunmente para dispersar hidróxidos de hierro es tam-
bién utilizable, tal como el hidróxido de sodio, el hi-
20 dróxido de potasio, el carbonato de sodio, etc, debien-
do evitarse preferiblemente los amonios.

El formaldehído, tercer componente de la
mezcla cementadora, debe estar en una cantidad que sea
suficiente para insolubilizar el material polifenólico
25 "in situ" con un pequeño exceso como factor de seguri-



dad. Esto requerirá del 1 al 10 por ciento basados en el peso en seco del material polifenólico con el margen preferido para la mayoría de las operaciones entre el 2 y el 5%. Debe evitarse un gran exceso de formaldehido pues no sirve para ningún fin práctico, sería material sobrante, diluiría innecesariamente los gels que se forman y frecuentemente presenta un serio problema de olor. La solución de formaldehido se añade ventajosamente a la solución de hidróxido-polyol de hierro para formar un agente fraguador que se mezcla entonces con la solución alcalina polifenólica en el momento de la inyección a la formación que se está cementando. En otra realización, el complejo de hidróxido-polyol de hierro puede secarse con secado por pulverización y mezclarse con paraformaldehido suficiente para dar la relación deseada de formaldehido. Esta mezcla seca puede mantenerse entonces indefinidamente y disolverse, a medida que se necesite, en agua para formar un agente de fraguado inmediatamente antes de utilizarlo. El agente líquido de fraguado de formaldehido-polyol-hidróxido de hierro puede mantenerse también reactivo durante varios días si está protegido de la oxidación del aire.

El cierre del basamento y de las paredes de fundaciones contra el escape de agua se ha intentado.

25-8-72

- 14 -

377424



5 hasta ahora mediante el bombeo de una mezcla acuosa de
arcillas tipo Bentonite en la tierra fuera de la pared.
El propósito ha sido rellenar los huecos, poros y grietas
de la pared con partículas de arcilla permitiendo
que las partículas de relleno se hidrataran y se hin-
chaban cortando así el escape de agua. Sin embargo, en
periodos de sequía, las partículas de arcilla se deshi-
dratarían y se recogerían y, a veces, se moverían o se
caerían de los huecos de la pared dejándolos abiertos
10 para que pase el agua en el periodo húmedo siguiente.
Este inconveniente se vence cuando las partículas de
arcilla se mezclan con las composiciones cementadoras
del presente invento, puesto que aquí las partículas
de arcilla no están solamente hidratadas e hinchadas
15 en los huecos del muro sino que también están mezcladas
entre sí en una estructura permanente de gel así como
a las paredes adyacentes y al suelo que la rodea para
conseguir un cierre de larga duración contra los esca-
pes de agua.

20 Unicamente a título de ilustración los
siguientes ejemplos describen el invento con más deta-
lle.

Ejemplo I

25 Un autoclave equipado con un aplicador me-



cánico se cargó con corteza de abeto occidental tritu-
 rada, hidróxido de sodio en una relación que responde
 a 100 partes de corteza seca, 9 partes de hidróxido de
 sodio y agua suficiente para formar una carga total de
 5 530 partes. La carga se calentó rápidamente a 100 °C
 con una varilla y se mantuvo a esta temperatura duran-
 te 30 minutos y se descargó a través de una malla de 40
 a 60 y el residuo sólido se prensa. La solución extrai-
 da se aclaró, se concentró a alrededor del 30 por cien-
 10 to de sólidos totales por evaporación y secado. Se obtu-
 vo un polvo de color obscuro soluble en el agua de ma-
 terial alcalino polifenólico de un 37 por ciento del
 peso de la corteza original.

Una solución del 25 por ciento en peso de
 15 la corteza polifenólica extraída, se formó en agua para
 servir como uno de los reactivos. La solución de agente
 para fraguado se hizo disolviendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua
 para formar una solución al 30 % en peso y se mezclaron
 luego 200 ml de ésta con 97 % de sacarosa y 125 ml de
 20 formaldehído. Se añadió un 50% de NaOH para alcanzar
 un pH de 10. Se añadieron proporciones variables de
 esta solución de agente de fraguado a 100 ml de solu-
 ción de extracto de cortezas polifenólicas y se deter-
 minaron los tiempos de conversión en gel y de resisten-
 25 cia de penetración después de varios tiempos.



El tiempo de conversi3n en gel se tom3 ar-
bitrariamente como el tiempo transcurrido (desde la adi-
ci3n del i3n met3lico y del formaldehido) desde que se
solidific3 la soluci3n a un punto en que ya no se adhi-
5 riera a una varilla de cristal sumergida en ella (esto
es, que tenga una viscosidad que exceda de 10.000 unida-
des). Un instrumento de medida autom3tica del tiempo de
conversi3n en gel disponible comercialmente, de tipo
sumergible, puede utilizarse tambi3n, particularmente
10 cuando se determinan los tiempos largos. La resistencia
de los gels se midi3 utilizando un penetr3metro tipo
Proctor seg3n est3 designado en el ASTM Test C-403-617
para probar el fraguado de mezclas concretas.

En un experimento separado, inmediata-
15 mente despu3s de la mezcla de la soluci3n cementadora,
se forz3 para que entrase en una arena de grano de
tama3o 30-50 y se dej3 fraguar. Tambi3n se determina-
ron en estas mezclas despu3s de varios tiempos las
resistencias al penetr3metro. Los resultados son los
20 que se indican en la Tabla I

25

25-8-72

- 17 -

377424



Tabla I

Gels limpios

	% de tiempo de gel de hierro	Resistencia al penetró metro					
		0,25 h.	0,5 h.	1 h.	4 h.	24 h.	48 h.
5	0,43 33 min;			7	13	40	41
	0,45 8 min:						
	45 seg	9	14	21	32	60	61
	0,86 6 min:						
10	30 seg	18	28	34	50	69	73
	1,08 5 min:						
	30 seg	25	41	56	67	75	79
		<u>Arena cementada</u>					
	0,43 ---		170	300	430	900	580
15	0,65 ---	90	180	360	510	840	690
	0,86 ---	180	400	470	540	1040	970
	1,08 ---	380	290	620	590	1110	916

Ejemplo II

Para demostrar que pueden utilizarse con éxito varios complejos de hidróxido polyol de hierro, se prepararon soluciones de agente de fraguado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I, utilizando varios



polyols que comprendían azúcar, sus alcoholes y derivados ácidos y polisacarinas solubles en el agua de bajo peso molecular. La relación de ión ferroso (hierro) a mezcla de polyol fué de 1:2 basados en el peso atómico del hierro al peso molecular del monómero polyol. En cada caso se utilizó una concentración de un porcentaje de 1,08 de hierro basados en los sólidos extraídos de cortezas polifenólicas, siendo el extracto de corteza el mismo que se utilizó en el ejemplo I.

El tiempo de gel y los datos de resistencia se obtuvieron a 70°F como en el ejemplo I.

15

Tabla II

Material polyol	<u>Gels limpios</u>			
	Resistencia al penetrómetro por tiempo de gel			
	Mins.	0,25 h	1,0 h	24 h.
20 Sacarosa	5,5	25	50	73
Glucosa (jarabe Maro)	10,3	17	51	86
Mannitol	5,25	29	49	80
Sutro - 100 ^a	7,4	30	50	89
25 Pentaerithrytol	26,0	0	28	88

26-8-72

- 19 -

377424

30473



Tabla II (Continuación)

		<u>Gels limpios</u>			
Material polyol		Resistencia al penetrómetro por tiempo de gel			
		Mins.	0,25 h	1,0 h	24 h.
5	Acido glucónico	2,25	23	43	104
	Sales de ácido poly- hidróxido crudo ^b	11,4	19	46	73
	Polisacáridos de azú- car de madera ^c	5,5	21	42	85
10	Mezcla de azúcar de madera ^d	8,0	26	46	84
		<u>Arena cementada</u>			
	Sacarosa	380		620	1110
15	Glucosa (jarabe Naro)	280		490	620
	Mannitol	450		680	950
	Sutro - 100 ^e	320		730	1110
	Pentaerithrytol	0		350	1280
20	Acido glucónico	870		960	1130
	Sales de ácido po- lihidróxido crudo ^b	430		730	1390
	Polisacáridos de azú- car de madera ^c	430		650	1040
25	Mezcla de azúcar de madera	190		420	910

25-8-72

- 20 -

377424



a Sutro-100 es una mezcla comercial de polyol fabricada por Atlas Chemical Industries Inc y contiene alcoholes polihídricos de 3 a 6 carbonos de cadena que resultan de la hidrogenólisis del azúcar.

5 b Este material se preparó por refinamiento alcalino de pulpa de madera que produce una degradación de carbohidrato. En una base sólida, este producto contiene el 27% de glucosacarinato de sodio, el 38% de sales de sodio de otros ácidos polihiróxidos que
10 tengan de 3 a 6 carbonos en cadena, 17% de formato de sodio, 3,3% de acetato de sodio, 11,3% de sales de sodio de ácidos orgánicos complejos no identificados y 3,3 por ciento de constituyentes minerales.

15 c Este material se obtuvo tratando madera de pino meridional con agua a 170°C. Contenía el 85% de carbohidratos en una base sólida de los que el 25% estaban formados por azúcares monoméricas de madera, incluida arabinosa, xylosa, mannososa, glucosa y galactosa, y el 75% estaba compuesta por polisacáridos
20 solubles en el agua tales como la galactoflucamannan.

d Este material se preparó sometiendo el material "c" a una hidrólisis ácida mineral suave. En una base de sólido contenía un 8% de arabinosa, 15,2% de xylosa, 40,3% de mannososa, 15,9% de glucosa, 15,9% de galctosa y otros constituyentes menores.
25



Ejemplo III

Los agentes para fraguar que contengan complejos de hidróxido-polyol de hierro son efectivos en composiciones cementadoras que contengan una variedad de reactivos de polifenoles obtenidos de materias primas vegetales estando muy referidos estos polifenoles a los taninos condensados. Los materiales polifenólicos efectivos se pueden obtener por extracción selectiva de cortezas con reactivos alcalinos como se describe en la patente americana número 2.783.241 ó en la número 2.819,295 o tratando taninos comerciales como la madera de Quebracho o extracto de corteza de mangrove con reactivos alcalinos tales como hidróxido de sodio para producir derivados solubles en agua. El tiempo de gel y las propiedades de resistencias de los cementos que contienen diferentes polifenoles puede variar considerablemente de acuerdo con la naturaleza, pureza y concentración de cada polifenol según se ilustra en la Tabla III.

En este experimento, cada material polifenólico se disolvió en agua para producir una solución de la concentración indicada, ajustándose el pH de la solución a 10,0. Se preparó un complejo de sacarosa-hidróxido de hierro disolviendo 1,5 partes en peso de sacarosa en 2 partes de agua seguido por la adi-



ción de 0,6 partes de solución de hidróxido sódico al 50% y añadiendo luego lentamente una solución de una parte de sulfato ferroso heptahidrato disuelto en dos partes de agua. Esta mezcla se secó utilizando aire a 400°F con lo que se obtuvo un polvo verde oscuro. Se preparó una solución de agente fraguador standard dispersando 135 partes en peso de este material en 260 partes de agua a las que se añadieron 54 partes de formaldehído acuoso al 37%.

Se prepararon cementadores mezclando 24 partes en volumen de solución de agente de fraguado con 100 partes de la solución de polifenol. El tiempo de gel se midió a 70°F, y las resistencias de gel después de 0,25, 1,0 y 24 horas.

15
20
25

25-8-72

- 23 - 377424



18

Tabla III

Fuente de polifenol	Concentración de solución %	% hierro	Tiempo gel minutos	Resistencia 0,25h	Resistencia 1 h	Resistencia 24 h
5	A. Corteza Nemlock	25	2,5	45	63	83
	"	20	3,5	15	23	30
	B. Corteza pino merid.	25	4,0	61	72	86
	C. Corteza glob. Eucal.	25	4,0	24	27	37
	D. Corteza Nemlock	25	1,0	45	62	79
	"	20	2,0	22	23	30
10	E. Madera de Quebracho	25	35	--	73	488
	"	20	26	--	75	184
	F. Corteza de Mangrove	25	23	--	107	203
	G. Mezcla en pesos iguales de extractos de cor- taleza de Nemlock y de madera de Quebracho	25	7	77	128	260
		20	8	43	90	113
15		15	6,5	12	38	56
		10	14	--	11	18

a Porcentaje de hierro en peso de polifenol seco

b En este caso solamente se añadieron 12 partes de solución de agente de fraguado a 100 partes de la solución depolifenol.

377424

377424

Tabla III

	Fuente de polifenol	Concentración de solución %	% hierro	Tiempo gel minutos
	A. Corteza Nemlock	25	2,59	2,5
5	" "	20	3,23	3,5
	B. Corteza pino merid.	25	2,59	4,0
	C. Corteza glob. Eucal.	25	2,59	4,0
	D. Corteza Nemlock	25	1,30 ^b	1,0
	" "	20	3,23	2,0
10	E. Madera de Quebracho	25	2,59	35
	" " "	20	3,23	26
	F. Corteza de Mangrove	25	2,59	23
	G. Mezcla en pesos iguales	25	2,59	7
	de extractos de cor-	20	3,23	8
15	corteza de Nemlock y de	15	4,31	6,5
	madera de Quebracho	10	5,74	14

20

a Porcentaje de hierro en peso de polifenol seco

b En este caso solamente se añadieron 12 partes de solución de agente de fraguado a 100 partes de la solución de polifenol.

25

25-8-72

377424

- 24 -

21 S



Concentración %	% hierro	Tiempo gel minutos	Resistencia gel		
			0,25h	1 h	24 h
	2,59	2,5	45	63	83
	3,23	3,5	15	23	30
	2,59	4,0	61	72	86
	2,59	4,0	24	27	37
	1,30 ^b	1,0	45	62	79
	3,23	2,0	22	23	30
	2,59	35	--	73	488
	3,23	26	--	75	184
	2,59	23	--	107	203
	2,59	7	77	128	260
	3,23	8	43	90	113
	4,31	6,5	12	38	56
	5,74	14	--	11	18

so de polifenol

añadieron 12 par
de fraguado a
depolifenol.

377424



En la tabla precedente los materiales A, B y C se obtuvieron como se ha descrito en el ejemplo I pero utilizando los distintos materiales indicados. El material D se obtuvo extrayendo 100 partes de corteza de abeto con una solución que contenía 10 partes de amonio y 560 partes de agua en un autoclave a 150°C durante 30 minutos. La solución del producto contenía 26,4 partes de sólidos disueltos y se trató con 5,28 partes de hidróxido de sodio. Luego se concentró al vacío y se secó por dispersión.

El material E se preparó disolviendo 100 partes de extracto de madera de Quebracho de sudamérica, comercial, ordinario en agua que contenía 10 partes de hidróxido sódico para obtener una soluciones de la concentración indicada. El material F se preparó disolviendo 100 partes de extracto de corteza de mangrove sudfricano comercial en agua que contenía 10 partes de hidróxido sódico.

El material H se obtuvo extrayendo 100 partes de corteza seca de abeto con una solución que contenía 30 partes de hidróxido de sodio y 566 partes de agua en un autoclave a 170°C durante 30 minutos. La solución se concentró y se secó para obtener 85 partes del producto.

377424



Ejemplo IV

Este ejemplo ilustra el amplio margen de control sobre el tiempo de gel que puede conseguirse utilizando complejos de hidróxido-polyol de hierro cuando se utilizan varias concentraciones de cementador y
5 varias temperaturas de funcionamiento.

Un material polifenol seco por dispersión que contenga partes iguales de extracto de corteza del ejemplo I y extracto de madera de Quebracho, solubili-
10 zados por disolución en una solución que contenga un 10 por ciento de hidróxido sódico en peso en seco de extracto de Quebracho, se utilizó como reactivo cementador standard. El reactivo se disolvió en agua para tener soluciones de 10, 15, 20 y 25 por ciento. El mismo agente complejo de hidróxido de hierro-sacarosa que se
15 utilizó en el ejemplo III se dispersó en agua para obtener varias concentraciones en el margen del 10 al 40% mientras se mantenía la concentración de formaldehído en un margen tal que hubiera del 3 al 5 por ciento de formaldehído disponible en cada composición cementadora basados en el peso en seco del reactivo cementador. Se prepararon composiciones cementadoras de cada concentración en pequeños vasos para estudiar el tiempo de gel y la resistencia y para inyectarlas a presión
20 en muestras normales de suelo. La cantidad de agente de
25



fraguado añadido, expresado en porcentaje de hierro, basados en los sólidos reactivos cementadores para tener tiempos en el margen de 10 a 300 minutos a 70°C, se da en la tabla IV

5

Tabla IV

10 Porcentaje de hierro basado en sólidos reactivos cementadores para controlar el tiempo de formación de gel para varias concentraciones de reactivo cementador

Concentración de reactivo cementador %	Tiempo de formación de gel en minutos a 70° F				
	10	50	100	200	300
15 10	3,10	1,40	1,10	1,00	0,90
15 15	2,70	1,10	0,90	0,75	0,65
20	2,35	0,90	0,65	0,50	0,45
25	2,10	0,70	0,50	0,30	0,25

20

El tiempo de formación de gel puede estar también afectado por variaciones de la temperatura ambiente. Eligiendo una concentración de reactivo cementador del 15% se controla el tiempo de formación de gel a temperaturas que están en el margen de 40 a 90°F

25

25-9-72



variando la cantidad de agente de fraguado añadido a la composición cementadora, como se ha representado en la tabla V

5

Tabla V

Porcentaje de hierro basados en sólidos reactivos cementadores para controlar el tiempo de formación de gel a varias temperaturas utilizando una concentración de reactivo al 15%

10

Temperatura	Tiempo de formación de gel en minutos				
	10	50	100	200	300
40	5,80	2,00	1,20	0,90	0,80
70	2,70	1,10	0,90	0,75	0,65
90	1,80	0,80	0,60	0,50	0,40

15

20

Las propiedades de resistencia de las composiciones cementadoras y el grado de resistencia desarrollado se vió que dependía de los factores de concentración de polifenol y de agente de fraguado y de la temperatura. Las propiedades de resistencia finales dependen principalmente de la concentración de reactivo de

25

5-4-73



5 polifenoles que continúa reaccionando con formaldehido para formar polimeros estructurales en un periodo de varias semanas. Algunas de las propiedades de resistencia de las composiciones cementadoras anteriores según se observan en muestras limpias de gel y en muestras de arena cementada a 70°F se han representado en la tabla VI.

Concentración de reactivo cementador %	% de hierro	tiempo de gel en minutos	Resistencia al pe-			
			1 h	4 h	48 h	30 días
10	4,8	7	9	17	23	37
15	3,8	8	37	44	69	86
	2,7	8	81	106	145	234
	2,1	10	116	150	234	468
<u>Arena de 30 a 50 cementada</u>						
	4,8	7	750	800	950	1200
20	3,6	8	960	1370	1780	1800
	2,7	8	1270	1870	2000	2740
	2,1	10	1730	2460	2720	4520

25

25-8-72

377424



Ejemplo V

Este ejemplo muestra una composición cementadora que contiene arcilla para su empleo para sellado de paredes de basamentos o de fundaciones como protección contra los escapes de agua.

5 A 20 partes de una solución acuosa al 10% en peso del extracto de corteza polifenólica descrita en el ejemplo I se añadieron tres partes en volumen de arcilla Bentonite, que tiene un tamaño de partícula de 10 20 a 30. A continuación se añadió una cantidad suficiente de una solución catalítica de un complejo de hierro-azúcar para tener un 0,43% de hierro en el peso en seco del extracto de corteza. La solución catalítica se preparó mezclando 200 ml de una solución acuosa al 37% 15 en peso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 97 gramos de sacarosa y 125 ml de una solución acuosa de formaldehído al 37% y suficiente NaOH para establecer el pH en 10.

La composición cementadora resultante se convirtió en gel en alrededor de media hora y pudo utilizarse para cerramientos contra escapes de agua con 20 inyecciones en la tierra a 10 pulgadas de la pared del basamento, con separaciones de 30 pulgadas, debajo de la pared.

El tiempo de formación de gel puede variarse y controlarse cambiando las proporciones rela- 25



tivas de extracto de corteza polifenólica y de soluciones catalíticas.

Ejemplo VI

5 A 20 partes de la solución de extracto de corteza polifenólica, descrita en el ejemplo precedente se añadieron 3 partes en volumen de arcilla de Bentonite. Después de dispersar la arcilla en la solución agitando, se añadieron 2 partes en volumen de la solución catalítica descrita en el ejemplo precedente para dar un tiempo de formación de gel de alrededor de media hora, que puede variarse añadiendo una proporción mayor o menor de solución catalítica.

10 Esta composición también es adecuada para saturación de paredes de basamentos o fundaciones y el suelo que los rodea para detener la fuga de agua a través de las paredes.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 13 de Marzo de 1.969, bajo el Nº 807.118, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25
25-8-72



5

REIVINDICACIONES

10 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:

15 1.- Un procedimiento para cementar utilizando un poliol de hidróxido de hierro para producir una estructura cementada en la que una composición acuosa alcalina formadora de gels se distribuye en una masa de material sólido en forma de partículas, y en la que la composición que forma el gel está preparada
20 haciendo una mezcla de (a) material polifenólico vegetal del grupo de los taninos condensados y extractos alcalinos de cortezas de árboles coníferos, (b) del 1 al 10% en peso de formaldehido basados en el peso en
25 seco del material polifenólico y (c) una sal de hierro soluble en agua para conseguir y controlar la reacción

25-8-72

- 32 -

377424



de formación de gels, comprendiendo esta mejora, antes de la formación de dicha mezcla, la reacción de dicha sal de hierro soluble en agua en solución acuosa con un polyol del grupo formado por azúcar monomérica, polímeros de azúcar de peso molecular bajo, sus derivados y mezclas de los mismos para formar un complejo polyol de hidróxido de hierro que se puede dispersar en soluciones acuosas dispersables.

5
10
15
2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material polifenólico vegetal se obtiene triturando la corteza de árboles coníferos del grupo formado por los abetos occidentales, Douglas, Sitka, blanco y el pino amarillo meridional en solución acuosa alcalina y recuperando el material fenólico vegetal de dicha solución acuosa alcalina.

20
3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material vegetal polifenólico es tanino condensado obtenido al triturar la madera y la corteza de árboles del grupo formado por el quebracho, el mangrove, la mimosa y el zarzo en solución acuosa y recuperando el tanino extraído de dicha solución.

25
4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material polifenólico vegetal es una mezcla de extracto alcalino acuoso de corteza de árbol conífero y un tipo catecino y tanino condensado.

25-8-72

- 33 -

377424

-1 SET



5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el complejo polyol de hidróxido de hierro (calculado como hierro) se utiliza en cantidades del 0,1 al 10% en peso en seco de material polifenólico.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el complejo polyol de hidróxido de hierro (calculado como hierro) se utiliza en cantidades del 0,5 al 3,0% en peso basado en el peso en seco del material polifenólico y el formaldehído se utiliza en cantidades del 2 al 5% basados en el peso en seco del material polifenólico.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la etapa de añadir partículas de arcilla a dicha mezcla antes de su distribución en dicha masa de material sólido en forma de partículas, siendo la relación en peso de dicho material polifenólico vegetal a la de dichas partículas de arcilla añadidas de alrededor de 1:5 a 5:1.

8.- Un procedimiento para cementar utilizando un poliol de hidróxido de hierro.

25

25-8472

- 34 -

377424

-1 SET 1972



Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco
hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, -1 SET. 1972

P.A.

10

Alberto de Zizaburu
For Power



15

20

377424

25

FMV
25-8-72

